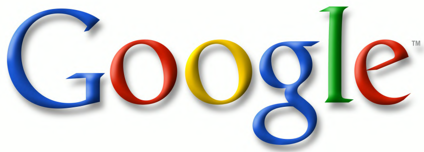
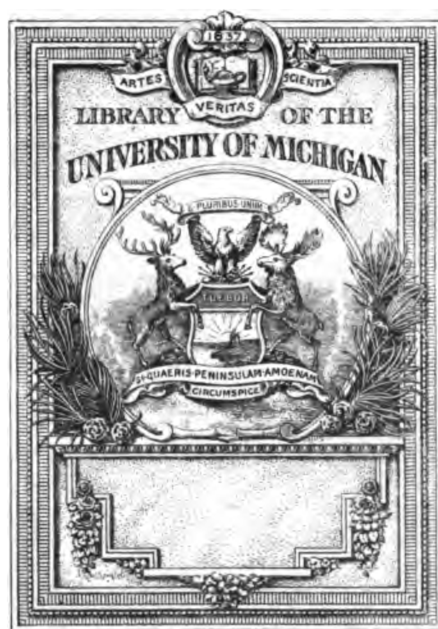
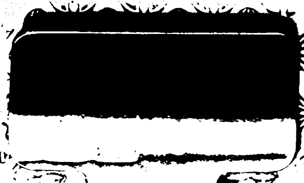
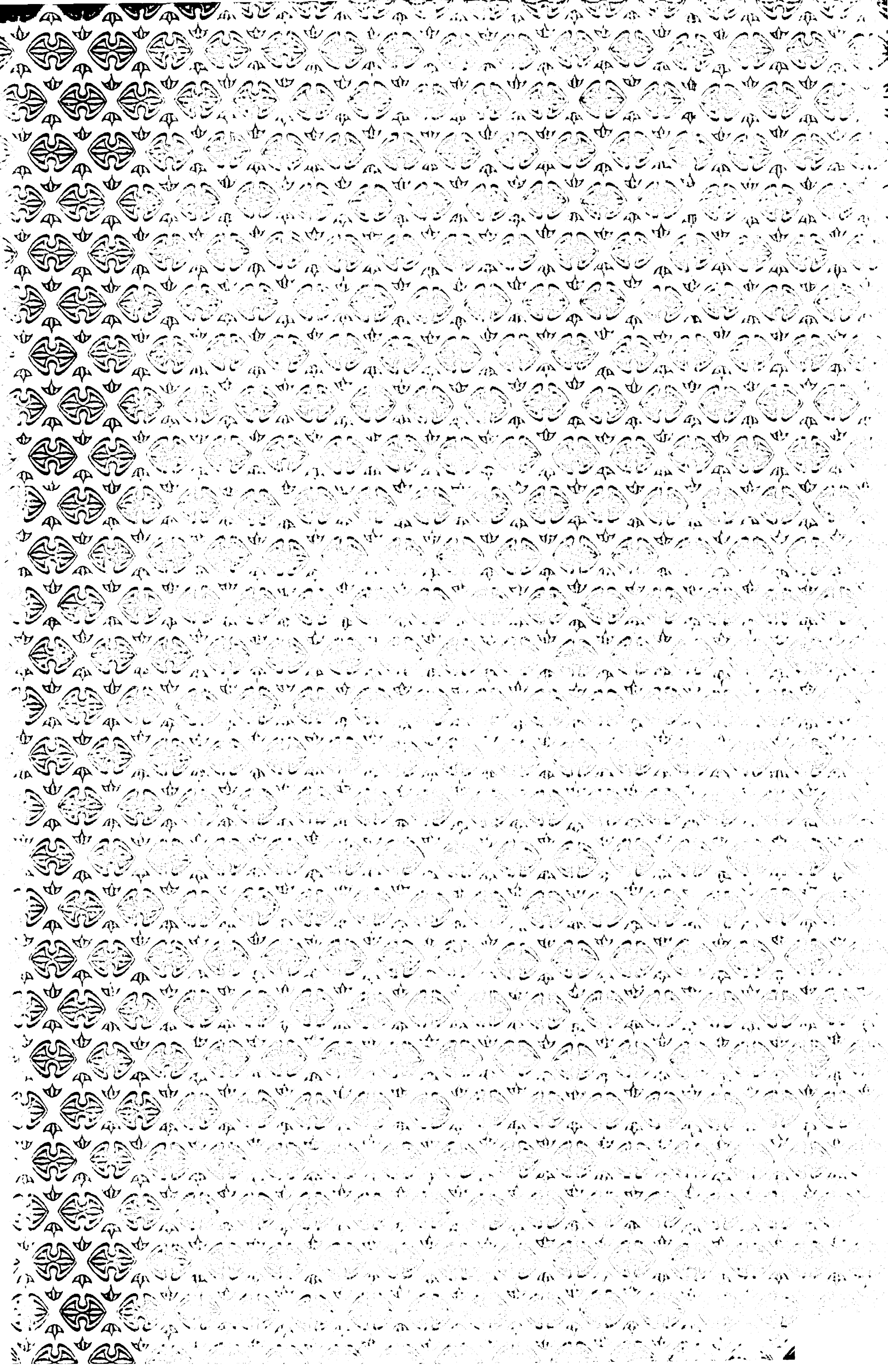





1837
ARTES
VERITAS
SCIENTIA
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
PLURIBUS UNUM
TUEBOR
SI QUAERIS PENINSULAM AMOENAM
CIRCUMSPICE





KRISTALLINISCHE FLÜSSIGKEITEN

UND

FLÜSSIGE KRISTALLE

KRISTALLINISCHE FLÜSSIGKEITEN

UND

FLÜSSIGE KRISTALLE

VON

DR. RUDOLF SCHENCK

PRIVATDOZENT DER CHEMIE UND ABTEILUNGSVORSTEHER
IM CHEMISCHEN INSTITUT DER UNIVERSITÄT MARBURG

MIT 86 TEXTFIGUREN

LEIPZIG

VERLAG VON WILHELM ENGELMANN

1905

Vorwort.

Vor Jahresfrist erschien eine umfangreiche Publikation von Otto Lehmann über die flüssigen Kristalle. Der Schwerpunkt des Werkes liegt in der Beschreibung der Erscheinungen, welche die merkwürdigen doppeltbrechenden Flüssigkeiten bei der Betrachtung mit Hilfe des Kristallisationsmikroskopes darbieten. Durch eine große Zahl von Abbildungen und Photogrammen wird der Leser in den Stand gesetzt, sich eine Anschauung von den Phänomenen zu machen. Das Werk ist eine vollständige Zusammenstellung der eigenen Untersuchungen des Verfassers über den Gegenstand und der Schlüsse, welche er aus den Ergebnissen seiner Untersuchungen zieht. Dagegen sind die Untersuchungen über die doppeltbrechenden Flüssigkeiten, welche von seiten der Physiko-Chemiker angestellt worden sind, nur kurz erwähnt worden.

Diese bestehende Lücke soll nun das vorliegende Werkchen ausfüllen, damit das Bild von dem Verhalten der eigenartigen Stoffe abgeschlossen werde. Die quantitativen Messungen an den anisotropen Flüssigkeiten, welche vom Verfasser dieses Büchelchens und seinen Schülern im chemischen Institut der Universität Marburg und von anderer Seite ausgeführt worden sind, habe ich vollständig zusammengestellt.

Es finden sich unter diesen eine ganze Zahl von Bestimmungen, welche entweder noch gar nicht veröffentlicht oder in wenig zugänglicher Weise in Dissertationen niedergelegt worden sind, so z. B. die Untersuchungen der Herren Eichwald und Bühner, welche wesentliche Lücken in der Kenntnis der kristallinischen Flüssigkeiten ausgefüllt haben.

Der Vollständigkeit halber und um sie weiteren Kreisen bequem zugänglich zu machen, sind die wesentlichsten Ergebnisse der Lehmannschen Untersuchungen auch in dieser Monographie dargestellt worden. Daß sich der Verfasser dabei stark an das Lehmannsche Werk angelehnt hat, ist durch die Natur der Sache begründet und bedarf wohl keiner Entschuldigung. Auch die Abbildungen dieses Teiles sind der Lehmannschen Arbeit entnommen, und ich möchte nicht verfehlen, dem Herrn Geh. Rat Lehmann und der Verlagsbuchhandlung für die Erlaubnis, die wertvollen Klischees usw. zu benutzen, meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Marburg i. H., März 1905.

R. Schenck.

Inhaltsverzeichnis.

Einleitung.

Die Bezeichnung »kristallinische Flüssigkeiten« oder »flüssige Kristalle« scheint einen inneren Widerspruch zu enthalten. Da die bei weitem größte Zahl der Kristalle, die uns an natürlich vorkommenden und künstlich hergestellten Stoffen entgegentreten, starre Gebilde sind, so hat man sich gewöhnt, mit dem Begriff eines Kristalles die Vorstellung der Starrheit zu verbinden.

Indes gibt es eine Reihe längst bekannter Tatsachen, welche zeigen, daß die Starrheit ein notwendiges Attribut eines Kristalles nicht ist. Man kennt eine große Zahl fester kristallinischer Stoffe, die unter dem Einfluß intensiver äußerer Einwirkungen erhebliche Gestaltsveränderungen erfahren können, ohne daß während der Wirkung der Kräfte die kristallinische Beschaffenheit auch nur einen Moment zu bestehen aufhört. Dabei werden nicht nur die einzelnen Kriställchen des Aggregates gegeneinander verschoben, sondern die einzelnen Kristallindividuen erfahren selbst Deformationen. Man braucht ja nur an die Veränderungen zu denken, welche die Metalle beim Schmieden und Walzen, beim Drücken und Drahtziehen erleiden. Unter dem Einfluß der bei diesen Methoden der Metallbearbeitung aufgewendeten hohen Drucke nehmen die Metalle jede beliebige Form an, sie sind plastisch wie Wachs. Der Beobachter, welcher auf einem Walzwerk das Auswalzen eines Stahlblockes betrachtet, wird sich des Eindruckes, daß die glühenden Metallmassen unter den Walzen »hervorfließen«, nicht erwehren können. Die Bearbeitung des Eisens erfordert Glühtemperaturen. Es gibt aber auch eine ganze Reihe von Metallen, welche durch mäßige Drucke bei gewöhnlicher Temperatur in jede beliebige Form zu bringen sind, so das Blei, das Feingold, welches man zu so außerordentlich feinen Blättchen ausschlagen kann, und dem man einen hohen Grad von Plastizität zuschreiben muß. Ein sehr schönes Beispiel dafür,

wie ein Metall unter der Presse fließt, ist jedem Chemiker bekannt, welcher sich mit der Natriumpresse Natriumdraht hergestellt hat.

Alle diese Produkte haben, wie man an Bruchflächen oder beim Anätzen sehen kann, ihre kristallinische Struktur behalten, nur haben die Kristallindividuen allerhand Verzerrungen erlitten.

Derartig deformierte Kristalle haben, wie Lehmann an andern Stoffen gezeigt hat, abgesehen von ihrer äußeren regelmäßigen Begrenzung alle ihre sonstigen Eigenschaften bewahrt, vor allen Dingen die Fähigkeit, in übersättigten Lösungen weiterzuwachsen.

Man darf nun nicht annehmen, daß die Deformationen unter hohen Drucken stets in der Weise zustande kommen, wie wir das beim Eis oder bei der festen Kohlensäure zu sehen gewöhnt sind, daß ein Schmelzen und Wiedererstarren, eine Regelation stattfindet. Die notwendige Vorbedingung für die Regelation ist ja, daß beim Schmelzen des festen Stoffes eine Volumverminderung stattfindet, daß der feste Stoff eine geringere Dichte besitzt als sein Schmelzfluß, eine Bedingung, welche bekanntermaßen nur in wenigen Fällen erfüllt ist.

Es gibt also Kristalle, welche weich und bildsam sind. Das große Gebiet der Kohlenstoffverbindungen, namentlich die aliphatische Reihe, bietet nach dieser Richtung hin ein reiches Material. Man braucht nur an die jedermann bekannten Stoffe Wachs, Paraffin und Kampfer zu denken. Aber auch unter den Kristallen anorganischer Stoffe findet man solche von sehr großer Weichheit. Einen hohen Grad von Plastizität besitzt z. B. der weiße Phosphor.

Man begegnet so Kristallen der verschiedensten Weichheitsgrade, und es ist kein logischer Grund vorhanden, welcher gegen das Vorhandensein noch höherer Weichheitsgrade, als sie die bisher aufgezählten Stoffe zeigen, spräche. Eine Grenze dafür ist absolut nicht anzugeben, und es existiert eine solche auch gar nicht, wie aus den Beobachtungen O. Lehmanns hervorgeht.

Das erste Beispiel eines zweifellos kristallisierten Stoffes, welcher so weich ist, daß er für eine zähe Flüssigkeit lange Zeit gehalten werden konnte, ist die von Lehmann aufgefundene regulär kristallisierte, hellgelbrot gefärbte Modifikation des Jodsilbers. Bei gewöhnlicher Temperatur ist das Jodsilber hexagonal, bei 146° aber wandelt es sich in die weiche, in Oktaedern kristallisierende und mit Chlor-

silber isomorphe Modifikation um, welche erst bei 450° in die braungefärbte amorphe Flüssigkeit, den eigentlichen Schmelzfluß, übergeht.

Veranlassung zur Aufrollung der Frage nach der Existenzmöglichkeit fließender Kristalle gaben Beobachtungen, welche Reinitzer im Jahre 1888 an dem Benzoesäureester des Cholesterins machte. Er fand, daß das Cholesterylbenzoat, welches man als einen in schönen farblosen Blättchen kristallisierenden Stoff erhält, bei 145,5° schmilzt. Der Schmelzfluß ist aber nicht durchsichtig, sondern trübe. Er ist vollständig flüssig, von der Konsistenz des Olivenöls, und zeigt die merkwürdige Eigenschaft, sich bei 178,5° zu klären.

Höchst merkwürdige Resultate lieferte die Untersuchung dieses Stoffes unter dem Polarisationsmikroskop. Die trübe Flüssigkeit zeigte trotz ihres ölig-flüssigen Zustandes Doppelbrechung; unter gekreuzten Nicols bleibt das Gesichtsfeld aufgehellt. Beim weiteren Erwärmen über 178° hinaus wird das Gesichtsfeld dunkel, die Flüssigkeit isotrop.

Kühlt man das erwärmte Präparat ab, so tritt unterhalb des Klärungspunktes wieder Aufhellung ein, das Ganze macht den Eindruck eines Aggregates von Sphärokristallen, an vielen Stellen sind in der hellen Masse schwarze Kreuzchen zu beobachten. Bei noch weiterer Abnahme der Temperatur entstehen dann hier und dort Täfelchen der festen Modifikation, welche wachsen und schließlich das ganze Präparat einnehmen. Die Reihenfolge der Phänomene bei der Abkühlung ist also die völlige Umkehrung der bei der Erwärmung auftretenden. Ähnliche Eigenschaften zeigen auch andere Derivate des Cholesterins.

Die Erscheinung blieb aber nicht auf diese beschränkt. Bald nach dem Erscheinen der ersten Lehmannschen Publikation konstatierte Gattermann ein ganz ähnliches Verhalten bei verschiedenen Derivaten des *p*-Azoxyphenols, beim *p*-Azoxyanisol, dem *p*-Azoxyphenetol und beim *p*-Azoxyanisolphenetol. Auch hier schmilzt die ursprünglich feste Masse bei einer bestimmten Temperatur zu einer trüben doppeltbrechenden Flüssigkeit, welche ihrerseits wieder bei einer bestimmten Temperatur hell und isotrop wird.

Gerade diese Stoffe haben sich als besonders wichtig für die ganze Frage erwiesen. Die trüben Schmelzen dieser Stoffe sind so leicht beweglich wie Wasser, und die Form, welche Tröpfchen annehmen, ist lediglich durch die Oberflächenspannung bedingt. Dabei zeigen aber isolierte Tröpfchen die optischen Eigenschaften von

Kristallen; sie verhalten sich im wesentlichen wie Kügelchen, welche man aus festen Kristallen herausgeschnitten hat.

Aus diesem Grunde hat Lehmann solche Tröpfchen mit dem Namen flüssige Kristalle belegt. Die Aggregate derartiger Kristalle nun sind die trüben anisotropen Schmelzflüsse, für welche der Name »kristallinische Flüssigkeiten« der zweckmäßigste zu sein scheint.

Im Laufe der Zeit hat sich, besonders seit die Aufmerksamkeit der Chemiker auf diese Dinge gelenkt ist, eine größere Anzahl von Stoffen gefunden, bei denen trübe doppeltbrechende Schmelzflüsse auftreten. Daraus geht hervor, daß die Erscheinung der flüssigen Kristalle durchaus nicht so selten ist, wie man gewöhnlich denkt, und es ist zu erwarten, daß die bis jetzt bekannten Beispiele nicht die einzigen bleiben werden.

Eingehende Untersuchungen über das Verhalten der fließenden Kristalle unter dem Mikroskop, über ihren Bau und die optischen Erscheinungen, welche sie im gewöhnlichen und im polarisierten Lichte zeigen, verdanken wir dem Entdecker der Phänomene, Prof. O. Lehmann in Karlsruhe.

Mit quantitativen Versuchen an den flüssigen Kristallen, mit der Bestimmung ihrer Konstanten und ihrem makroskopischen Verhalten haben sich außer dem Verfasser dieser Schrift und seinen Schülern eine ganze Reihe von Forschern beschäftigt.

Auch an Gegnern der von Lehmann aufgestellten Interpretation der trüben anisotropen Flüssigkeiten hat es nicht gefehlt. Quincke, Tammann und Rotarski bestreiten, allerdings mit Unrecht, die chemische Reinheit und Homogenität des Untersuchungsmateriales und sehen in den trüben Schmelzflüssen entweder ein Haufwerk kleiner fester Kriställchen, welche von Flüssigkeitshäutchen umgeben sind (Quincke), oder Emulsionen, tropfenförmige Abscheidungen einer Verunreinigung in der isotropen, flüssigen Grundsubstanz, welche eine Depolarisation des polarisierten Lichtes, und so eine Aufhellung des Gesichtsfeldes zwischen gekreuzten Nicols bewirken sollen (Tammann und Rotarski).

So ist eine ziemlich umfangreiche Literatur über den Gegenstand, von dem diese Schrift handelt, entstanden, und es scheint mir zweckmäßig zu sein, dieselbe einmal vollständig zusammenzustellen. (Vgl. nächste Seite.)

Verzeichnis
der Arbeiten, welche sich mit den flüssigen Kristallen beschäftigen.

Abegg, R., und Seitz, W. Über das dielektrische Verhalten einer kristallinischen Flüssigkeit. Ztschr. f. phys. Chem. 29. 491. (1899).

Amerio, A. Sui cristalli liquidi del Lehmann. Nuovo Cimento Serie V. Vol. II. Fascicolo di novembre-decembre 1901. Pisa (1902).

Auwers, K. Vermischte kryoskopische Beobachtungen. Z. f. phys. Chem. 32. 39. (1900).

Bakhuis-Roozeboom, H. W. Die heterogenen Gleichgewichte vom Standpunkte der Phasenlehre. I. S. 142—154. Braunschweig. Vieweg 1901.

Bredig, G., und v. Schukowsky, G. Prüfung der Natur der flüssigen Kristalle mittels elektrischer Kataphorese. Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 37, 3419 (1904).

Coehn, A. Über »flüssige Kristalle«. Z. f. Elektrochemie. Jahrg. 1904. S. 856.

Eichwald, E. Neue Untersuchungen über die kristallinischen Flüssigkeiten. Inauguraldissertation. Marburg 1904.

Gattermann, L., und Ritschke, A. Über Azoxyphenoläther. Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 23. 1738 (1890).

Hulett, G. A. Der stetige Übergang fest-flüssig. Ztschr. f. phys. Chem. 28. 629. (1899).

Kock de, A. C. Über Bildung und Umwandlung von fließenden Mischkristallen. Ztschr. f. phys. Chem. 48. 129. (1904).

Lehmann, O. Über fließende Krystalle. Ztschr. f. phys. Chem. 4. 462. (1889).

—— Die Struktur kristallinischer Flüssigkeiten. Ztschr. f. phys. Chem. 5. 427. (1890).

—— Über tropfbar flüssige Kristalle. Wied. Ann. 40. 401. (1890).

—— Über kristallinische Flüssigkeiten. Wied. Ann. 41. 525. (1890).

—— Über das Zusammenfließen und Ausheilen fließend weicher Kristalle. Ztschr. f. phys. Chem. 18. 91. (1895).

—— Über Kontaktbewegung und Myelinformen. Wied. Ann. 56. 771. (1895).

—— Struktur, System und magnetisches Verhalten flüssiger Kristalle und deren Mischbarkeit mit festen. Ann. d. Physik. [4] 2. 649. (1900).

Lehmann, O. Flüssige Kristalle, Entgegnung auf die Bemerkungen des Hrn. Tammann. Ann. d. Physik [4] 5. 236. (1901).

—— Über künstlichen Dichroismus bei flüssigen Kristallen und Hrn. Tammanns Ansicht. Ann. d. Physik [4] 8. 908. (1902).

—— Plastische, fließende und flüssige Kristalle; erzwungene und spontane Homöotropie derselben. Ann. d. Physik [4] 12. 311. (1903).

—— Flüssige Kristalle sowie Plastizität von Kristallen im allgemeinen, molekulare Umlagerungen und Aggregatzustandsänderungen. Leipzig, Wilhelm Engelmann 1904.

Ostwald, W. Lehrbuch der allgemeinen Chemie. II. 2. S. 392. Leipzig, Wilhelm Engelmann (1896—1902).

Quincke, G. Über freiwillige Bildung von hohlen Blasen, Schaum und Myelinformen. Wied. Ann. 53. 613. (1894).

Reinitzer, F. Beiträge zur Kenntnis des Cholesterins. Monatshefte für Chemie (Wien). 9. 421 (1888).

Rising, A., Über die Methyl- und Aethyl-Äther des *p*-Oxyphenylhydroxylamins und die daraus dargestellten Azoxyverbindungen. Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 37. 43. (1904).

Rotarski, Th. Über die sogenannten flüssigen Kristalle. Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 36. 3158. (1903).

—— und Shemtschushny, S., F. Pyrometrische Untersuchung der sogenannten flüssigen Kristalle. Chemikerzeitung 1904 Nr. 92 S. 1108.

Schenck, R., Untersuchungen über die kristallinischen Flüssigkeiten. Habilitationsschrift. Marburg 1897.

—— Untersuchungen über die kristallinischen Flüssigkeiten. Ztschr. f. phys. Chem. 25. 337. (1898).

—— Dasselbe II. Ztschr. f. phys. Chem. 27. 167. (1898).

—— » III. » » » » 28. 280. (1899).

—— und Schneider, F. Dasselbe IV. Ztschr. f. phys. Chem. 29. 546. (1899).

—— Die Ergebnisse der bisherigen Untersuchungen über die flüssigen Kristalle. Physikal. Ztschr. 1. 409 u. 425. (1900).

—— Über die Natur der flüssigen Kristalle. Ann. d. Physik [4] 9. 1053. (1902).

—— und Eichwald, E. Über die flüssigen Kristalle. Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 36. 3873. (1903).

Schenck, R., Erwiderung an Herrn Bakhuis-Roozeboom. Ztschr. f. phys. Chem. 32. 564. (1900).

Schneider, F. Beiträge zur Kenntnis der kristallinischen Flüssigkeiten. Inauguraldissertation. Marburg 1899.

Schönbeck, F. Beiträge zur Kenntnis der polymorphen Körper. Inauguraldissertation. Marburg 1900.

Tammann, G. Über die sogenannten flüssigen Kristalle. Ann. d. Physik [4] 4. 524. (1901).

—— Dasselbe II. Ann. d. Physik [4] 8. 103. (1902).

Viola, C. La legge degli indici razionali semplici e i cristalli liquidi. Prozessi verbali d. Soc. tosc. di scienze naturali. 17. März 1901; und Jahrb. f. Mineralogie 1902. [2]. 1. 2.

Erstes Kapitel.

Das Versuchsmaterial.

Die Stoffe, welche zur Bildung anisotroper trüber Schmelzflüsse befähigt sind, finden sich in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Wir begegnen hier Vertretern aus den verschiedensten Gruppen der organischen Verbindungen. Ein großes Kontingent an sehr schönen Beispielen stellen die para-Derivate des Anisols und Phenetols. Außer den Azoxyverbindungen gehören hierher die Azine des *p*-Oxäthylbenzaldehydes und des *p*-Methoxybenzaldehydes, des Anisaldehydes, sowie die *p*-Methoxyzimtsäure. Weiter findet sich die Erscheinung bei vielen Säureestern des Cholesterins. Alle diese Stoffe sind wohldefinierte chemische Verbindungen von bekannter und konstanter Zusammensetzung. Diese steht auch fest bei den Abkömmlingen des Cholesterins, obgleich man über die Konstitution des Cholesterins und über seine rationelle Formel noch im dunkeln ist.

Bei den ölsauern Salzen, welche G. Quincke als Hauptuntersuchungsmaterial gedient haben, kann man von einer chemischen Einheitlichkeit nicht gut reden. Alle Präparate dieser Schmierseifen enthalten mehr oder minder große Mengen von Alkohol und von Wasser, und da die Ölsäure eine sehr schwache Säure ist, so müssen neben dem Salze die Produkte der Hydrolyse, freies Alkali und freie Ölsäure, vorhanden sein.

Name	Formel	Schmelzpunkt	Klärungspunkt	Beobachter
Cholesterylbenzoat . .	$C_{27}H_{45} \cdot C_7H_5O_2$	145,5°	178,5°	Reinitzer.
Cholesterylpropionat . .	$C_{27}H_{45} \cdot C_3H_5O_2$	98°	114°	Obermüller.
Cholesterylacetat . . .	$C_{27}H_{45} \cdot C_2H_3O_2$	114 bis 114,4° (isotrop)	zw. 90 und 100°	Reinitzer und Schönbeck.
Cholesteryloleat	$C_{27}H_{45} \cdot C_{18}H_{33}O_2$	—	—	—
Hydrocarotinbenzoat . .	—	—	—	—
p-Azoxyanisol	$CH_3O \cdot C_6H_4—N—N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3O$ (mit O an $N—N$)	116°	134°	Gattermann.
p-Azoxyphenetol . . .	$C_2H_5O \cdot C_6H_4—N—N \cdot C_6H_4 \cdot C_2H_5O$ (mit O an $N—N$)	137,5°	168°	»
p-Azoxyanisolphenetol .	$CH_3O \cdot C_6H_4—N—N \cdot C_6H_4 \cdot C_2H_5O$ (mit O an $N—N$)	93,5°	149,6°	Gattermann, Rising.
Azin des p-Oxäthylbenzaldehyds	$C_2H_5O \cdot C_6H_4 \cdot \underset{H}{C}=N$ $\vert$ $C_2H_5O \cdot C_6H_4 \cdot \underset{H}{C}=N$	172°	199°	Gattermann.
Anisaldazin	$CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C_H=N$ $\vert$ $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot C_H=N$	160°	180°	Franzen.
p-Methoxyzimtsäure . .	$CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot \underset{H}{C}=\underset{H}{C}—COOH$	170°	185,7°	van Romburgh.
Kondensationsprodukt aus Benzaldehyd und Benzidin	$C_6H_4 \cdot N=\overset{H}{C} \cdot C_6H_5$ $\vert$ $C_6H_4 \cdot N=\underset{H}{C} \cdot C_6H_5$	234°	260°	Gattermann.
Kondensationsprodukt aus p-Toluylaldehyd und Benzidin	$C_6H_4 \cdot N=\overset{H}{C} \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ $\vert$ $C_6H_4 \cdot N=\underset{H}{C} \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$	231°	$>300°$	»
p-Azoxybenzoesäureäthylester.	$O<\begin{matrix} N \cdot C_6H_4 \cdot COOC_2H_5 \\ \vert \\ N \cdot C_6H_4 \cdot COOC_2H_5 \end{matrix}$	113,5°	120,5°	Vorländer, Meyer und Dahlem.
p-Diacetoxylstilbenchlorid.	$C_2H_3O \cdot O \cdot C_6H_4—CH$ $\Vert$ $C_2H_3O \cdot O \cdot C_6H_4—CH$	124°	138°	Münch.
Kaliumoleat	—	—	—	Quincke und Lehmann.
Natriumoleat	—	—	—	Quincke und Lehmann.
Ammoniumoleat	—	—	—	Quincke und Lehmann.
Dimethylammoniumoleat	—	—	—	Quincke und Lehmann.
Trimethylammoniumoleat	—	—	—	Quincke und Lehmann.
Jodsilber regulär . . .	AgJ	145°	450°	Lehmann.

Eine Beschreibung der Eigenschaften und der Darstellungsweise der wichtigsten Beispiele findet sich in dem folgenden Abschnitt.

Das Temperaturintervall, innerhalb dessen die flüssigen Krystalle existenzfähig sind, wird im allgemeinen von zwei festen Temperaturpunkten begrenzt. Die untere Grenze bildet der Schmelzpunkt, bei welchem der Übergang aus dem festen in den trübflüssigen anisotropen Zustand erfolgt; die obere Grenze ist der Klärungspunkt, bei welchem die Flüssigkeit isotrop und durchsichtig wird. Diese Punkte sind in der Tabelle ebenfalls aufgeführt. Die Größe des Temperaturintervalles ist bei den verschiedenen Stoffen sehr verschieden. Am umfangreichsten ist sie bei dem Kondensationsprodukt aus *p*-Toluylaldehyd und Benzidin (über 70 Grade) und beim *p*-Azoxyanisolphenetol (59 Grade).

Von Amerio wird angegeben, daß auch das *p*-Azoanisol zur Bildung einer kristallinisch flüssigen Phase befähigt sei. Es hat sich indessen herausgestellt, daß diese Angaben auf einem Irrtum beruhen. Reines *p*-Azoanisol bildet, wie von Schenck und Eichwald gefunden, von Lehmann mikroskopisch bestätigt wurde, keine flüssigen Kristalle. Die Amerioschen Präparate haben von der Darstellung her sicher noch größere Mengen von *p*-Azoxyanisol enthalten.

Die Eigenschaften und die Darstellungsweise der wichtigsten Beispiele.

Da von Quincke, von Tammann und Rotarski Zweifel an der chemischen Reinheit der Stoffe, welche flüssige Kristalle bilden, erhoben worden sind und die Erscheinungen von ihnen auf die Anwesenheit von Verunreinigungen zurückgeführt werden, so ist eine Schilderung der Darstellungsmethoden und die Angabe der Kriterien für die Reinheit der Substanzen eine Notwendigkeit. Es sollen jedoch nur diejenigen Stoffe behandelt werden, welche als Material für die Messungen wirklich Verwendung gefunden haben.

Cholesterylbenzoat.

Das Cholesterylbenzoat erhält man nach der Vorschrift von Reinitzer, indem mau reines Cholesterin — am besten aus Gallensteinen dargestellt — mit einem Überschuß von Benzoesäureanhydrid

anderthalb Stunden im Ölbade auf 150 bis 160° erhitzt und das Reaktionsprodukt mehrfach aus einem Alkohol-Äthergemisch umkristallisiert. Man erhält so sehr schöne farblose Präparate, welche aus glänzenden farblosen Kristallblättchen bestehen, die unter dem Mikroskop betrachtet völlig einheitlich aussehen. Das Schmelzen zu der trüben Flüssigkeit erfolgt bei 145,5, der Übergang in die klare, vollständig farblose bei 178°.

Beim Abkühlen trübt sich die klare Flüssigkeit, es tritt zunächst eine violette bis blaue, rasch vorübergehende Farbenerscheinung auf, darauf wird die Masse milchig, bleibt aber völlig flüssig. Beim weiteren Sinken der Temperatur zeigt sich von neuem eine blaue oder violette Farbenerscheinung, und gleich darauf erstarrt die Substanz zu einer weißen kristallinischen Masse.

Hält man das geschmolzene Cholesterylbenzoat längere Zeit auf höherer Temperatur, so fängt es an, sich zu zersetzen, die vorher farblose Schmelze färbt sich gelblich und schließlich braun. Auf die Empfindlichkeit dieser Substanz muß bei der Untersuchung Rücksicht genommen werden.

Cholesterylpropionat.

Das Cholesterylpropionat entsteht in ähnlicher Weise wie das Benzoat. Man stellt es am besten nach den Angaben von Obermüller[1]) dar, indem man reines Cholesterin mit Propionsäureanhydrid einige Zeit am Rückflußkühler auf dem Wasserbad erhitzt, und das Reaktionsprodukt mehrere Male aus einem Gemische von Alkohol und Äther umkristallisiert. Es schmilzt bei 98° und wird bei 114° klar. Die merkwürdigen Farbenerscheinungen beim Abkühlen, welche bereits beim Benzoat erwähnt sind, treten auch hier, und zwar mit solcher Pracht und Schönheit auf, daß sich die Physiologen ihrer als Reaktion auf Cholesterin bedienen.

Das Propionat teilt mit dem Benzoat die unangenehme Eigenschaft, sich bei höherer Temperatur leicht zu zersetzen.

p-Azoxyanisol.

Für die Darstellung des *p*-Azoxyanisols, welches von allen aufgeführten Substanzen wohl am leichtesten zugänglich ist und sich

[1]) Ztschr. f. physiolog. Chem. 15. 40.

für die Untersuchungen als besonders brauchbar erwiesen hat, finden sich mehrere Vorschriften. Am zweckmäßigsten für die schnelle Herstellung größerer Materialmengen hat sich eine von Schenck angegebene Modifikation des Verfahrens von Gattermann und Ritschke erwiesen: 30 Gramm metallisches Natrium werden in 300 ccm Methylalkohol gelöst. Mit dieser Mischung werden 50 g *p*-Nitroanisol im Autoklaven 5 Stunden lang auf 110° erhitzt. Beim Abkühlen der Masse scheiden sich schon große Mengen der Azoxyverbindung in schönen Kristallen ab. Der Methylalkohol wird dann abdestilliert, der Rückstand durch Waschen mit Wasser von Alkali befreit.

Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Methylalkohol erhält man ein schon ziemlich reines Präparat, welches nur durch kleine Mengen — etwa 1,5 Prozent — bei der Reaktion gleichzeitig entstandenen *p*-Azoanisols rötlich gefärbt ist. Der Schmelzpunkt dieses Rohproduktes liegt gewöhnlich bei 115—116°, der Klärungspunkt bei 132—134°.

Da das *p*-Azoanisol mit dem *p*-Azoxyanisol feste Lösungen zu bilden vermag, so ist es nicht möglich, die beiden Stoffe durch bloßes Umkristallisieren aus indifferenten Lösungsmitteln voneinander zu trennen. Man muß chemische Trennungsmethoden zu Hilfe nehmen. Durch die Untersuchungen von Schenck und Eichwald ist nachgewiesen worden, daß das *p*-Azoanisol schwache basische Eigenschaften besitzt, welche dem *p*-Azoxyanisol völlig abgehen. Die Azoverbindung löst sich in konzentrierter Salzsäure mit tiefroter Farbe auf, während die Azoxyverbindung ungelöst zurückbleibt.

Eine Trennung der beiden Stoffe erreicht man beim mehrmaligen Umkristallisieren des Rohproduktes aus einer Mischung von drei Teilen Eisessig mit einem Teil konzentrierter Salzsäure. Das Kristallisationsprodukt wird auf dem Saugfilter so lange mit konz. Salzsäure gewaschen, bis die Säure farblos abfließt. Die Mutterlaugen, welche anfänglich intensiv rot gefärbt sind, werden bei jeder Kristallisation heller, und man erhält so schließlich ein Produkt, welches durch Eisessig-Salzsäure mit hellgelber Farbe gelöst wird.

Nach dem Waschen mit Wasser und mehrmaligem Umkristallisieren aus Methylalkohol schmilzt der in langen, flachen hellzitronengelben Nadeln kristallisierende Stoff, das reine *p*-Azoxyanisol, bei 116° zu einer trüben hellgelben Flüssigkeit, welche sich bei 135,2° plötzlich aufhellt.

Sehr brauchbar ist ferner die von Elbs[1]) angegebene elektrolytische Reduktion des *p*-Nitroanisols zu der Azoxyverbindung. Es sei an dieser Stelle jedoch nur auf diese Methode hingewiesen. Auch bei dem elektrolytischen Verfahren wird *p*-Azoanisol als Nebenprodukt gebildet. Es ist also auch in diesem Falle das oben beschriebene Reinigungsverfahren anzuwenden. Die so erhaltenen Präparate sind mit den nach den Gattermann-Schenckschen Reduktionsverfahren erhaltenen identisch, sie zeigen mit diesen bezüglich der Schmelz- und Klärungspunkte absolute Übereinstimmung.

Außer den Darstellungsmethoden des *p*-Azoxyanisols durch Reduktion der Nitroverbindung kennt man noch eine synthetische. Rising hat gefunden, daß sich *p*-Anisylhydroxylamin mit *p*-Nitrosoanisol zu *p*-Azoxyanisol vereinigt. Die auf diesem Wege dargestellten Präparate haben durchaus das gleiche Verhalten wie die oben beschriebenen, insbesondere geben sie denselben trüben Schmelzfluß innerhalb des gleichen Temperaturintervalles.

Die Eigenschaften des reinen *p*-Azoxyanisols sind also von der Darstellungsmethode unabhängig.

Die Voraussage von Tammann[2]):

> »Würde man dieselben nach anderen Verfahren, bei denen sich jene braunen Stoffe nicht bilden, darstellen, so würden diese Stoffe aller Wahrscheinlichkeit nach wie gewöhnlich zu isotropen Flüssigkeiten schmelzen«

hat sich also als durchaus falsch erwiesen.

Wenn man reines Azoxyanisol lange Zeit auf Temperaturen in der Nähe des Klärungspunktes erwärmt, so tritt eine schwache Zersetzung ein. Unter den Zersetzungsprodukten scheinen sich kleine Mengen von Azoverbindungen zu befinden. Die erhitzte Substanz färbt wenigstens Eisessig-Salzsäure schwach rötlich. Indessen handelt es sich hier nur um sehr kleine Veränderungen, die die Beobachtungsresultate kaum zu beeinflussen vermögen. Die Mischung von Eisessig und Salzsäure ist ja ein außerordentlich empfindliches Reagens auf Azoverbindungen, es zeigt schon die Anwesenheit sehr kleiner Mengen derselben an.

---

[1]) Übungsbeispiele für die elektrolytische Darstellung chemischer Präparate. Halle a. S. W. Knapp 1902. S. 77.

[2]) Tammann. Ann. Phys. [4] 8. 106. (1902).

p-Azoxyphenetol.

Das *p*-Azoxyphenetol entsteht in ähnlicher Weise wie das *p*-Azoxyanisol, wenn man *p*-Nitrophenetol mit äthylalkoholischem Kali oder mit Natriumäthylat in Alkohol reduziert. Dieses von Gattermann und Ritschke angegebene Verfahren liefert keine besonders gute Ausbeute. Es bildet sich nämlich als Produkt der Oxydation des Äthylalkohols Acetaldehyd, welcher durch das Alkali in braune Harze übergeführt wird, die den Kristallen des *p*-Azoxyphenetols hartnäckig anhaften und nur durch sehr häufiges Umkristallisieren — das natürlich stets mit Materialverlust verbunden ist — entfernt werden können. Auch kleine Mengen der Azoverbindung bilden sich nebenher, die wie bei der Methylverbindung mit Eisessig-Salzsäure zu beseitigen sind.

Für die Herstellung des *p*-Azoxyphenetols dürfte die Reduktion auf elektrolytischem Wege den Vorzug verdienen.

Auch das Verfahren von Rising, Kondensation von *p*-Phenetylhydroxylamin mit *p*-Nitrosophenetol, liefert die reine Azoxyverbindung.

Auch hier sind die Eigenschaften der auf den verschiedenen Wegen hergestellten Materialien durchaus die gleichen, alle reinen Präparate kristallisieren in schwach gelb gefärbten Nadeln. Der Schmelzpunkt liegt bei 137,5. Die dabei entstehende trübe Schmelze klärt sich bei 168°.

p-Azoxyanisolphenetol.

Das *p*-Azoxyanisolphenetol entsteht neben *p*-Azoxyanisol, wenn man *p*-Nitrophenetol mit einer Lösung von Natriummethylat in Methylalkohol in der beim *p*-Azoxyanisol angegebenen Weise reduziert. Die Trennung der beiden Reduktionsprodukte gründet sich auf deren verschiedene Löslichkeit in Alkohol. Wenn die schwerer lösliche Anisolverbindung aus der Lösung herauskristallisiert ist, so erhält man beim Einengen der Mutterlauge die Mischverbindung, welche dann durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Eisessig-Salzsäure und aus Methylalkohol gereinigt wird.

Sie bildet ganz schwach gelblich gefärbte Kristallschüppchen. Der Schmelzpunkt der so erhaltenen Präparate liegt nach den Angaben von Gattermann bei 88°, der Klärungspunkt bei 140°. Indes stimmen

die Produkte verschiedener Darstellungen in ihren Fixpunkten nie überein, das beste Zeichen dafür, daß die Reduktionsmethode ein ganz genau definiertes Präparat nicht zu liefern vermag. Offenbar handelt es sich um isomorphe Mischungen des *p*-Azoxyanisolphenetols mit *p*-Azoxyanisol, dessen Konstanten mit dem Mischungsverhältnis variieren.

Will man ein reines Präparat dieses durch ein großes trübflüssiges Intervall ausgezeichneten Stoffes haben, so bleibt nichts übrig, als es nach dem Risingschen Verfahren durch Kondensation von *p*-Phenetylhydroxylamin mit *p*-Nitrosoanisol darzustellen. Der Schmelzpunkt des reinen Präparates liegt bei 93,5—94°, sein Klärungspunkt bei 149,6°.

p-Methoxyzimtsäure.

Auch für die *p*-Methoxyzimtsäure existieren drei Herstellungsarten. De Kock arbeitete mit einer Säure, welche durch Verseifung des natürlich vorkommenden Äthylesters von van Romburgh[1]) gewonnen war.

Schenck und Eichwald verwendeten synthetisch dargestellte Säure. Man kann sie nach dem Verfahren von Knoevenagel[2]) durch Kondensation aus Anisaldehyd, Malonsäure mit alkoholischem Ammoniak darstellen. Diese Methode eignet sich vorzüglich dann, wenn man kleinere Mengen darstellen will. Sie liefert fast quantitative Ausbeuten.

Arbeitet man jedoch mit Mengen von mehr als 3 g Aldehyd, so macht die völlige Durchführung der Kohlensäureabspaltung Schwierigkeiten. Man erhält Gemische aus Methoxybenzalmalonsäure und Methoxyzimtsäure, welche sich durch Umkristallisieren aus Wasser oder Alkohol nicht voneinander trennen lassen. Eine Scheidung erreicht man, wenn man die Säuren in Sodalösung aufnimmt und die heißen Lösungen der Natriumsalze mit wenig verdünnter Schwefelsäure versetzt; so wird zuerst die *p*-Methoxyzimtsäure als rein weißer Niederschlag gefällt, der, noch heiß, von der in Lösung befindlichen Methoxybenzalmalonsäure abfiltriert werden kann.

Die zweite Darstellungsmethode ist die von Perkin[3]) durch Kondensation von Anisaldehyd mit essigsauerm Natron und Essigsäureanhydrid.

---

[1]) Versl. Kon. Akad. van Wetensek. Amsterdam 26. Mai 1900.

[2]) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 31, 2606.

[3]) Jahrbuch über die Fortschritte der Chemie 1877, 792.

Beide Methoden liefern Produkte, welche mit dem aus dem natürlichen Ester gewonnenen durchaus identisch sind. Die *p*-Methoxyzimtsäure kristallisiert aus heißem Wasser in langen weißen Nadeln vom Schmelzpunkt 170°. Die trübe anisotrope Schmelze klärt sich bei 185,7°.

Unter einem Druck von weniger als 1 mm Quecksilbersäule — mit der Quecksilberluftpumpe erzeugt — siedet die Säure bei 179 bis 180° unzersetzt, während sie sich im anisotropen trübflüssigen Zustand befindet. Man kann also unter diesen Umständen das Sieden flüssiger Kristalle beobachten. Das Destillat zeigt den Schmelzpunkt 170°, den Klärungspunkt 185.

Bei länger andauerndem Erhitzen über die Klärungstemperatur erleidet die Säure eine langsame Zersetzung, Kohlensäure wird abgespalten, und der Klärungspuukt der erhitzten Präparate sinkt.

p-Azoxybenzoesäureäthylester.

Den *p*-Azoxybenzoesäureester erhält man nach der Vorschrift von F. Meyer und K. Dahlem[1]):

»Zu einer Lösung von 20 g *p*-Nitrobenzoesäure in verdünnter Natronlauge (5 g Ätznatron in 100 ccm Wasser) gibt man eine Lösung von Natriumarsenit (34 g arsenige Säure und 41 g Ätznatron in 350 ccm Wasser) und erwärmt bis auf 70°, wobei die Masse zu einem Kristallbrei erstarrt. Diesen bringt man durch Zusatz von 700 ccm Wasser und durch Erhitzen in Lösung und fällt hieraus die *p*-Azoxybenzoesäure mit verdünnter Salzsäure aus. Schwach gelblich gefärbtes Pulver; Ausbeute 17 g.

Die *p*-Azoxybenzoesäure wird in das Silbersalz übergeführt. Man nimmt 17 g Säure in verdünnter Natronlauge (5 g Natriumhydroxyd) auf und gibt diese Lösung allmählich in überschüssige Silbernitratlösung, enthaltend 25 g Silbernitrat. Nach dem Aufkochen läßt sich das Silbersalz leicht absaugen und auswaschen. Da es sich empfiehlt, das lichtempfindliche Salz schnell zu trocknen, spült man das anhaftende Wasser durch Weingeist und diesen durch Äther weg. Ausbeute 28 g Silbersalz.

---

[1]) F. Meyer und K. Dahlem. Lieb. Ann. d. Chem. 326, 334 (1903).

Zu diesem Silbersalz gibt man 30 g Jodäthyl und Benzol als Verdünnungsmittel und kocht zirka eine Stunde unter Rückfluß auf dem Wasserbade. Hierauf wird abfiltriert und mit heißem Benzol gut ausgewaschen. Nach dem Verdunsten der Benzollösung beträgt der kristallinische Rückstand 13 g.«

Der *p*-Azoxybenzoesäureäthylester schmilzt bei 114,5 zu einer trüben Flüssigkeit, während bei 122,5 die Schmelze zu einem klaren Tropfen zusammenläuft. Umgekehrt kann man eine zweifache Umwandlung schon mit unbewaffnetem Auge beobachten, wenn man die geschmolzene Substanz erkalten läßt. Zuerst wird der anfangs klare Tropfen plötzlich trübe und dann einige Sekunden später ebenso plötzlich deutlich fest kristallinisch.

Aus wenig Alkohol kristallisiert der Azoxyester in haarförmig gebogenen gelben Nadeln, die büschelförmig zusammenliegen. Nimmt man mehr Lösungsmittel, so erhält man gerade, konzentrisch gruppierte Nadeln.

p-Diacetoxylstilbenchlorid.

Als Ausgangsmaterial für die Herstellung des Münchschen[1]) *p*-Diacetoxylstilbenchlorids dient das *p*-Diacetyloxystilben. Die fein gepulverte Verbindung (5 g) wird mit der fünffachen Menge von Eisessig in einem Reagenzglas zu einem Brei angerührt und unter Kühlung mit kaltem Wasser Chlor eingeleitet, bis sich ein Überschuß durch Gelbfärbung der Lösung bemerkbar macht. Ein sicheres Merkmal für das Ende der Reaktion hat man nicht, doch wird die Acetylverbindung vollständig umgewandelt, wenn man sie genügend fein gepulvert hat. Bei der Chlorierung entstehen zwei Stoffe von gleicher Zusammensetzung, von denen der eine schwerlösliche und anscheinend polymere als Kristallbrei aus der Lösung ausgeschieden ist, während der andere in den Chlorierungsmutterlaugen gelöst bleibt. Das Lösungsmittel wird aus den letzteren zur Hälfte abgedunstet, die ausgeschiedenen Kristalle abgesaugt. Alsdann wird die Mutterlauge in Wasser gegossen. Das anfangs ausgeschiedene Öl wird nach zwei Tagen kristallinisch und kann dann zusammen mit den vorher ausgeschiedenen Kristallen durch Umkristallisieren aus

[1]) Münch. S. Untersuchung über *p*-Dioxystilben. Inauguraldissertation. Marburg 1903.

Methylalkohol gereinigt werden. Diese leicht lösliche Modifikation schmilzt bei 132°. Die schwerlösliche polymere Art zeigt nach dem Umkristallisieren aus Eisessig den Schmelzpunkt 220°.

Beide Produkte von *p*-Diacetoxyldibenzyldichlorid lassen sich unter Abspaltung von Chlorwasserstoff in das *p*-Diacetoxylstilbenchlorid überführen. Zu diesem Zwecke werden 10 Gramm in Portionen von je $\frac{1}{2}$ Gramm in Reagenzröhren im Paraffinbade auf 220° erhitzt und auf dieser Temperatur gehalten, bis keine Salzsäure mehr entweicht. Die kaum gefärbte Schmelze erstarrt beim Abkühlen zu einer bräunlichen Kristallmasse, die man aus Äthylalkohol unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert. Aus der Lösung scheiden sich längliche Blättchen ab, welche bei 125—126° zu einer trüben Flüssigkeit schmelzen. Bei 138° wird die Schmelze klar. Die Fixpunkte ändern sich nicht, wenn man die Substanz aus andern Lösungsmitteln umkristallisiert.

Will man mit dieser Substanz Untersuchungen ausführen, so muß man stets frisches Material benutzen. Der Stoff zersetzt sich nämlich allmählich schon bei gewöhnlicher Temperatur von selbst und geht dabei in einen harzigen, rot gefärbten Körper über.

Die äußere Erscheinung der kristallinischen Flüssigkeiten.

Wenn man eine größere Menge (etwa 100 g) einer Substanz, welche flüssige Kristalle zu bilden vermag, in einem Kölbchen vermittelst eines Ölbades auf eine Temperatur bringt, welche einige Grade oberhalb des Schmelzpunktes liegt, so schmilzt sie zu einer Masse, welche trübe und undurchsichtig ist. Sie ist aber vollständig flüssig, bildet in weiten Gefäßen eine vollständig horizontale Oberfläche wie jede andere Flüssigkeit, in engeren Röhren erhält man einen konkaven Meniskus. Die Massen lassen sich schütteln wie Wasser und sind bei einigen Substanzen sogar beweglicher als dieses. Wir begegnen bei ihnen den verschiedensten Graden von Zähigkeit. Um ein Urteil über diese Größe zu bekommen, sind von Schenck und Eichwald für eine Anzahl von kristallinischen Flüssigkeiten messende Bestimmungen ausgeführt worden, welche gestatten, die verschiedenen Substanzen nach ihrer inneren Reibung in eine Reihe einzuordnen. In der Tabelle sind, da die Zähigkeit eine mit der

Temperatur veränderliche Größe ist, die oberen und die unteren beobachteten Werte angegeben. Als Maßstab dient die Zähigkeit des Wassers bei 0°, welche gleich 100 gesetzt wird.

Substanz	Zähigkeit
Cholesterylbenzoat	893—621
p-Azoxybenzoesäureäthylester . .	856—472
p-Diacetoxylstilbenchlorid	327—309
p-Azoxyanisolphenetol.	171—111
p-Azoxyanisol	141—128
p-Methoxyzimtsäure	106—91
p-Azoxyphenetol	79—66

Die Zähigkeit bewegt sich also zwischen ziemlich weiten Grenzen. Die beiden ersten Vertreter zeigen die Konsistenz ungefähr von Olivenöl, die übrigen die Zähigkeit der höheren Alkohole (z. B. Propylalkohol), und bei dem zuletzt genannten, dem *p*-Azoxyphenetol, geht die Beweglichkeit der kristallinischen Flüssigkeit weit über die des Wassers hinaus.

Die großen Unterschiede in der Zähigkeit der ersten und der letzten Glieder der Reihe kommen nun, wie man im vierten Kapitel sehen kann, in dem Bilde, welches die Flüssigkeiten unter dem Mikroskop gewähren, zum Ausdruck. Cholesterylbenzoat und *p*-Azoxybenzoesäureester haben noch einen Rest von Neigung zur Bildung von Kristallnadeln bewahrt, während kleine Partikeln des *p*-Azoxyphenetols unter allen Umständen der Einwirkung der Oberflächenspannung folgen und Kugelgestalt annehmen. Lehmann bringt dieses verschiedenartige Verhalten zum Ausdruck, indem er die trübflüssigen Teilchen der beiden ersten Stoffe als fließende, die das *p*-Azoxyphenetols als flüssige Kristalle bezeichnet. Wie man aus der Tabelle ersehen kann, sind aber zwischen den fließenden und den flüssigen Kristallen alle Übergänge möglich.

Die Farbe der kristallinischen Flüssigkeiten ist von der Farbe der Substanz abhängig. Man findet farblose bei den Derivaten des Cholesterins, beim *p*-Diacetoxylstilbenchlorid und bei der *p*-Methoxyzimtsäure. Gefärbte trübe Schmelzen, und zwar gelbe, bilden das

p-Azoxyanisol und seine Homologen, eine rote tritt beim *p*-Azoxybenzoesäureäthylester auf.

Die Intensität der Trübung bei den verschiedenen Stoffen ist ebenfalls verschieden. Sehr stark ist sie beim *p*-Azoxyanisol und seinen Homologen, wenig auffällig beim *p*-Azoxybenzoesäureäthylester. Bei der letzten Substanz hat man Mühe, einen Unterschied zwischen den beiden flüssigen Zuständen mit unbewaffnetem Auge wahrzunehmen.

Steigert man die Temperatur des Bades, so geht schließlich die kristallinische trübe Flüssigkeit in die klare über. Die Klärung macht sich zuerst in den oberen Schichten bemerkbar und schreitet dann immer weiter fort, bis schließlich die ganze Masse umgewandelt ist. Nimmt man dann das Gefäß aus dem Temperaturbad heraus, so kühlt sich die Masse allmählich ab. Am oberen Rande tritt die Rückbildung der trüben Flüssigkeit ohne jede Unterkühlung zuerst auf, sie bildet Tröpfchen, welche zu Boden sinken. So erhält man zwei Schichten, eine untere trübe und eine obere klare, die untere ist gegen die obere durch einen flachkonvexen Meniskus abgegrenzt. Besonders schön ist die Erscheinung zu beobachten, wenn man die klare Flüssigkeit aus dem höheren Temperaturbad in ein zweites bringt, dessen Temperatur um 10° unter dem Klärungspunkt liegt. Als Versuchsmaterial dient am besten *p*-Azoxyanisol.

Rührt man mit Hilfe eines Rührers die Masse durch, so ist sie bald vollständig in die trübe verwandelt, beim weiteren Sinken der Temperatur wird schließlich der Erstarrungspunkt erreicht, bei dem ein allmähliches Herauskristallisieren der festen Kriställchen erfolgt.

Untersuchungen über die Homogenität der kristallinischen Flüssigkeiten.

Von Lehmann und von Schenck werden die trüben anisotropen Schmelzflüsse als Aggregate fließender oder flüssiger Kristalle gedeutet. Am besten vergleicht man sie mit einem Kristallpulver, welches aus lauter äußerst weichen, sich innig aneinander schmiegenden Kristallen besteht. Diese Anschauung bringen wir zum Ausdruck, indem wir die trüben Schmelzen als »kristallinische Flüssigkeiten« bezeichnen.

Gegen diese Deutung sind nun von G. Quincke einerseits, von G. Tammann andererseits Bedenken erhoben und Einwände gemacht worden, mit denen wir uns im folgenden eingehender beschäftigen wollen. Die Hypothesen beider haben das Gemeinschaftliche, daß sie die chemische Reinheit der Substanzen bezweifeln und in den Phänomenen die Folge von Verunreinigungen sehen.

Demgegenüber muß auf das schärfste betont werden, daß man auch durch die weitestgehende chemische Reinigung der Stoffe die Erscheinungen nicht zum Verschwinden bringt, sondern eher das Gegenteil erreicht. Die meisten der im vorigen Abschnitt näher beschriebenen Substanzen sind wohldefinierte chemische Verbindungen, welche im festen Zustand charakteristische und meßbare Kristalle bilden. Speziell beim festen *p*-Azoxyanisol und beim Cholesterylbenzoat sind solche Messungen durchgeführt worden (vgl. Anm).

Aus dem vorigen Abschnitt geht hervor, daß uns für die Substanzen, welche trübe anisotrope Schmelzflüsse liefern, oft mehrere Darstellungsmethoden zur Verfügung stehen, daß aber die Eigenschaften der nach den verschiedenen Methoden dargestellten Präparate die gleichen sind. Es ist dies der Fall bei den Äthern des *p*-Azoxyphenols und bei der *p*-Methoxyzimtsäure.

Anmerkung. Herrn Dr. Schwantke in Marburg verdanken wir folgende Messungen.

p-Azoxyanisol. Kristallsystem monoklin. Beobachtete Formen: (110), (210), (101), $(10\bar{1})$, (011), $(\bar{1}11)$.

$$a:b:c = 1{,}3699:1:1{,}8649$$
$$\beta = 72^{\circ}\,25^{3}/_{4}{}'$$

Die kleinen aus Alkohol erhaltenen Kristalle sind tafelig nach $(10\bar{1})$, die größeren aus Chloroform und Aceton zeigen Zwillingsbildung nach der Querfläche. Ebene der optischen Axen senkrecht zur Symmetrieebene; horizontale Dispersion. Erste Mittellinie nur wenig gegen die *c*-Axe geneigt; kleiner Axenwinkel. Starker Pleochroismus, auf Schnitten parallel zur Symmetrieebene in der Richtung der ersten Mittellinie dunkelgelb, senkrecht dazu hellgelb.

Über die festen Kristalle der *p*-Azoxyphenoläther gibt Lehmann[1]) folgende Daten:

»Die Kristalle von Azoxyanisol gehören dem monosymmetrischen System an. Sie sind gewöhnlich kurze Säulen, begrenzt von Basis und Orthopinakoid als Längsflächen und den Prismenflächen als Endflächen. Die Schiefe der Auslöschungsrichtungen dürfte etwa 30° betragen, der Winkel des Prismas an der nicht durch das Pinakoid abgestumpften Kante 100°, der Winkel zwischen Basis und Orthopinakoid 73°.

Sie sind dichroitisch in der Weise, daß, wenn die lange Nicoldiagonale der Kante zwischen Basis und Orthopinakoid parallel läuft, die Färbung sowohl auf

1) Ber. d. D. chem. Ges. 23. 1745 (1890).

Speziell beim *p*-Azoxyanisol sind von Tammann und Rotarski die Erscheinungen auf die Anwesenheit des bei der Reduktion gleichzeitig mit entstehenden *p*-Azoanisols zurückgeführt worden. Diese Untersuchungen über das Verhalten des *p*-Azoxyanisols bei der Destillation im Vakuum sowohl wie in einem Strom von überhitztem Wasserdampf hatten das Ergebnis, daß die Klärungstemperatur des Destillates weit schneller sank als die des im Destillationsgefäß hinterbleibenden Rückstandes. Aus dieser Tatsache zieht nun Tammann den Schluß, daß das *p*-Azoxyanisol bzw. das Azoxyphenetol keine chemisch einheitlichen Stoffe, sondern Mischungen verschiedener Substanzen seien.

---

der einen wie auf der andern Fläche gelb erscheint, wobei dem größeren Brechungsexponenten entsprechend die Konturen sehr scharf hervortreten. Bei der um 90° gedrehten Nicolstellung erscheinen die Kristalle mit blassen Umrissen und fast farblos. Eine auf den Endflächen (d. h. auf dem Klinopinakoid) stehende Säule erscheint gelb und scharf umschrieben, wenn die lange Nicoldiagonale der langen Querschnittdiagonale parallel läuft, farblos und blaß, wenn sie senkrecht dazu steht.

Aus heißen Lösungen oder bei rascher Abkühlung des Schmelzflusses entsteht eine andere farblose Modifikation, in dünnen rechteckigen Lamellen kristallisierend, deren Auslöschungsrichtungen den Kanten parallel sind. Sie werden in Lösungen langsam von den gelben Kristallen aufgezehrt. Beim Erwärmen wandeln sie sich von selbst in die gelbe Modifikation um, und zwar so leicht und rasch, daß es nicht möglich ist, sie zum Schmelzen zu bringen und eine etwaige Differenz der Schmelztemperaturen zu konstatieren.

Das Azoxyphenetol kristallisiert gleichfalls monosymmetrisch. Der Habitus ist durch Vorherrschen von Basis und einem hinteren oder einem vorderen und hinteren Hemidoma häufig nadelförmig, öfters auch durch Vorherrschen der Basis tafelartig. Solche Tafeln erscheinen, wenn nur von den Prismenflächen begrenzt, als Blättchen von der Form eines Rhombus mit 34° Winkel. Gewöhnlich werden aber die spitzen Enden des Rhombus durch die beiden Domenflächen fortgenommen, so daß die Umgrenzung sechseckig ist.

Die Kristalle sind gleichfalls dichroitisch, und zwar erscheinen sie gelb und scharf begrenzt, wenn die lange Nicoldiagonale der Längsrichtung der Nadeln bzw. der langen Diagonale des Rhombus parallel ist, farblos und blaß, wenn sie dazu normal steht.

Die Kristalle der dritten Substanz (Anisol-azoxy-phenetol) sind gleichfalls dichroitisch, die Begrenzungsflächen indes so undeutlich, daß eine nähere Bestimmung ohne weiteres nicht möglich ist. Sie erscheinen bei rascher Kristallisation als sehr dünne, häufig stark verbogene Blättchen, deren Auslöschungsrichtung dem einen Paar scharfer Kanten parallel läuft. Die beiden andern Kanten sind gewöhnlich gekrümmt und die entsprechenden Begrenzungsflächen gewölbt.«

Über die Kristallformen des Cholesterylbenzoates siehe die Angaben von v. Zepharovich in der Abhandlung von Reinitzer. Monatshefte für Chemie 9. 435 (1888).

Jedem, der sich mit den fraglichen Stoffen näher befaßt hat, ist es bekannt, daß diese Azoxyverbindungen bei lang andauerndem Erhitzen Veränderungen und Zersetzungen erleiden. Zudem ist es eine den Chemikern geläufige Tatsache, daß Azoxyverbindungen bei der Destillation teilweise zerfallen, so entsteht z. B. bei der Destillation des einfachsten Vertreters der Reihe, des Azoxybenzols, Anilin und Azobenzol. Bei unsern Produkten dürfen wir demnach ähnliches erwarten.

Sind nun die Zersetzungsprodukte flüchtiger als das ursprüngliche Produkt, so werden sie sich vor allen Dingen im Destillat ansammeln und dort den Klärungspunkt bedeutend mehr erniedrigen als im Rückstand. Eine Erklärung der Rotarskischen Resultate läßt sich also völlig ungezwungen geben, ohne daß man die chemisch einheitliche Natur der verwendeten Azoxykörper in Frage zu stellen braucht.

Wie wir oben gesehen haben, ist von Schenck und Eichwald ein Verfahren zur vollständigen Entfernung der Azoverbindung aufgefunden worden. Die nach dieser Methode gereinigten Präparate zeigen nun die Phänomene noch viel charakteristischer und schöner als die durch die Azoverbindung verunreinigten. Danach kann in der Anwesenheit der Verunreinigung der Grund für das Auftreten der trüben Flüssigkeit unmöglich liegen. Dieser Schluß wird auch bestätigt durch die nach dem Risingerschen Verfahren auf synthetischem Weg erhaltenen Produkte, bei denen jede Verunreinigung ausgeschlossen ist, und deren Eigenschaften mit denen der durch Reduktion erhaltenen in allen Stücken dennoch übereinstimmen.

Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse bei der *p*-Methoxyzimtsäure, bei welcher ebenfalls die trübflüssige Phase unter allen Umständen auftritt, ganz unabhängig davon, ob der Stoff synthetisch nach dem Perkinschen oder dem Knoevenagelschen Verfahren dargestellt oder ob er durch Verseifung des natürlich vorkommenden Esters erhalten worden ist.

Es ist also der strenge Beweis dafür erbracht worden, daß fremde Verunreinigungen die Ursache für das Auftreten der trüben Schmelzflüsse nicht sein können.

Es bleibt dann noch eine, in der Literatur bisher allerdings noch nicht berührte Möglichkeit übrig, unter der beim Schmelzen eines im festen Zustande einheitlichen chemischen Stoffes zwei miteinander im Gleichgewicht befindliche Schmelzflüsse entstehen, welche, wenn sie nahezu gleiche Dichte besitzen, eine Emulsion bilden können. Unter diesen Umständen kann man einen scheinbar trüben Schmelzfluß erwarten, welcher auch einen Klärungspunkt besitzen muß.

Ein solches Verhalten läßt sich zum Beispiel bei dem Bromadditionsprodukt des Phosphortrichlorids, der Verbindung PCl_3Br_2, beobachten. Diese Substanz bildet bei tiefen Temperaturen durchaus einheitliche Kristalle, welche bei 35° schmelzen. Beim Schmelzen bilden sich zwei Flüssigkeiten. Natürlich kann diese Erscheinung nur dadurch zustande kommen, daß der Stoff beim Übergang in den flüssigen Zustand eine chemische Veränderung erleidet. Die beiden flüssigen Phasen enthalten außer unverändertem Phosphorchlorbromid dessen Dissoziationsprodukte Phosphortrichlorid und Brom, das Verhältnis derselben ist aber in beiden Flüssigkeiten verschieden und verschiebt sich mit steigender Temperatur. Schließlich erreicht man einen Punkt, in dem die Zusammensetzung der beiden miteinander im Gleichgewicht befindlichen Phasen identisch wird, den kritischen Punkt. Oberhalb dieser kritischen Temperatur existiert dann nur noch eine einzige Flüssigkeit. Die Erscheinungen sind vollständig umkehrbar. Beim Abkühlen unter den kritischen Punkt tritt wegen der Abscheidung der zweiten flüssigen Phase Trübung auf. Da die Differenz der Dichten derselben erheblich ist, so tritt Trennung in zwei Schichten ein. Beim weiteren Abkühlen unter den Schmelzpunkt wird die Masse fest und besteht dann wieder aus einheitlichen Kristallen von Phosphorchlorbromid.

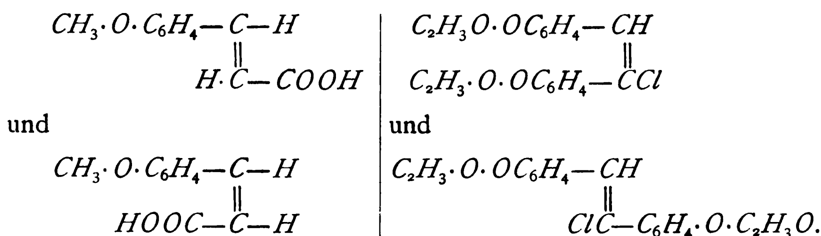
Würden die Dichten der beiden flüssigen Phasen nur unerheblich voneinander verschieden sein, so würde die Trübung bestehen bleiben, und man hätte Erscheinungen, welche äußerlich mit denen der bei unsern Stoffen beobachteten die größte Ähnlichkeit aufweisen würden. Der Klärungspunkt und der Schmelzpunkt sind durchaus festliegende Temperaturen.

Es tritt also an uns die Frage heran, ob die Substanzen, welche kristallinische Flüssigkeiten zu bilden vermögen, nach ihrer ganzen

chemischen Beschaffenheit und nach ihrer Konstitution derartige umkehrbare Veränderungen erfahren können.

Bei der Betrachtung sehen wir ab von den ölsauern Salzen, welche sicher Mischungen sind, und von den Derivaten des Cholesterins, über dessen Konstitution man nur sehr wenig weiß, und beschränken die Diskussion auf die Stoffe von bekannter Konstitution.

Eine Betrachtung der Formeln in Tabelle (S. 8) zeigt sofort, daß tiefgreifende Spaltungsvorgänge bei allen in Betracht kommenden Stoffen ausgeschlossen sind. Es bleiben also nur übrig umkehrbare Umwandlungen in polymere und in isomere Verbindungen. Polymerisations- bzw. Assoziationsvorgänge und ihre Umkehrungen sind natürlich a priori bei allen Stoffen möglich und Umwandlungen in isomere bzw. tautomere Modifikationen bei mehreren Substanzen nicht ausgeschlossen. Man braucht nur an die Methoxyzimtsäure und das *p*-Diacetoxylstilbenchlorid zu denken, bei denen syn- und anti-Formen existieren können, nämlich



Auch bei den Azinen des Anisaldehydes und *p*-Methoxybenzaldehydes sind wegen der Stickstoffdoppelbindung mehrere isomere Formen denkbar.

Bei den *p*-Azoxyphenoläthern dagegen kann man sich nach den herrschenden Ansichten über deren Konstitution keine Vorstellung von der Möglichkeit einer Isomerie machen. Schon aus diesem Grunde muß man der Hypothese, daß die Trübung durch chemische Umsetzungen oder Umlagerungen hervorgerufen werde, mit einiger Skepsis begegnen.

Es besteht aber außerdem die Möglichkeit, experimentell festzustellen, ob solche umkehrbaren chemischen Reaktionen bei den obengenannten Stoffen sich abspielen. Ist das wirklich der Fall, so wird sich die Reaktionsfähigkeit nicht auf das in den meisten Fällen kleine

Temperaturintervall beschränken, innerhalb dessen die trüben Schmelzen existenzfähig sind. Auch dicht über dem Klärungspunkt müssen sich die sich abspielenden chemischen Veränderungen nachweisen lassen.

Wir haben dort ein homogenes chemisches System.

Bei umkehrbaren Prozessen besteht in diesem Falle Gleichgewicht zwischen dem Ausgangsmaterial und seinen Reaktionsprodukten. Dieses verschiebt sich mit steigender Temperatur, bis schließlich die Umsetzung praktisch vollständig ist.

Gleichgewichtsverschiebungen in Flüssigkeiten kann man ganz allgemein mit Hilfe einer Methode nachweisen, welche von Schenck[1]) und Ellenberger zum Nachweis der Tautomerie bei flüssigen Stoffen vorgeschlagen worden ist. Das Prinzip der Methode ist ein sehr einfaches. Sie beruht darauf, daß chemische Veränderungen innerhalb von Flüssigkeiten Abweichungen in den normalen Beziehungen zwischen der Temperatur und der molekularen Oberflächenenergie bedingen.

Unter der molekularen Oberflächenenergie versteht man das Produkt aus der Oberflächenspannung γ und der sogenannten molekularen Oberfläche, dem Ausdruck $(Mv)^{\frac{2}{3}} = \left(\frac{M}{s}\right)^{\frac{2}{3}}$, in dem M das Molekulargewicht s, die Dichte bezeichnet.

Die Größe $\gamma \cdot \left(\frac{M}{s}\right)^{\frac{2}{3}}$ ist für alle reinen normalen Flüssigkeiten, d. h. alle Flüssigkeiten, deren Molekulargewicht mit dem aus der Formel berechneten identisch ist, bei denen also Assoziationen von einfachen Molekülen nicht vorkommen, gleich, wenn sie um die gleiche Anzahl von Temperaturgraden von ihrem kritischen Punkt entfernt sind. Bei der kritischen Temperatur wird die molekulare Oberflächenenergie gleich Null. Die Untersuchungen von Eötvös und von Ramsay und Shields haben weiter die sehr einfache Beziehung ergeben, daß bei allen normalen Flüssigkeiten die gleiche Abhängigkeit von der Temperatur besteht, daß die molekulare Oberflächenenergie bei einer Temperatursteigerung von einem Grad um 2,12 Erg abnimmt.

Die Abhängigkeit der molekularen Oberflächenenergie von der Temperatur wird durch die Beziehung

---

[1]) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 37. 3443 (1904).

$$\gamma \cdot \left(\frac{M}{s}\right)^{\frac{2}{3}} = k \cdot (T - t - d)$$

zum Ausdruck gebracht; es bedeutet T die kritische Temperatur, t die beobachtete, d ein Korrektionsglied von ungefähr 5°, k den Temperaturkoeffizienten der molekularen Oberflächenenergie, welcher unter normalen Verhältnissen, wie wir oben sahen, den Wert 2,12 hat.

Die graphische Darstellung dieser Gleichung liefert, falls man die Werte von $\gamma \cdot \left(\frac{M}{s}\right)^{\frac{2}{3}}$ als Ordinaten, die Temperaturen als Abszissen aufträgt, das Bild einer geraden Linie. Die Gleichung gilt für alle normalen Flüssigkeiten, und die Werte von k sind bei allen einander fast gleich, der Unterschied für die verschiedenen Stoffe liegt lediglich in dem Werte der kritischen Temperatur T. Wir erhalten also, wenn wir für mehrere Flüssigkeiten die graphische Darstellung ausführen, eine Reihe von geraden Linien, die einander parallel sind.

Wenn nun in einer Flüssigkeit irgendein chemischer Vorgang, eine Polymerisation oder eine Umwandlung in eine isomere Verbindung stattfindet, so verändert sich mit veränderter Temperatur die Zusammensetzung der Flüssigkeit, der Verschiebung des Gleichgewichtes entsprechend. Das kann natürlich nicht ohne Einfluß auf die Beziehung zwischen der molekularen Oberflächenenergie und der Temperatur bleiben. Der thermischen Änderung, welche die Oberflächenenergie bei gleichbleibender chemischer Zusammensetzung erfahren würde, superponiert sich die durch das verschobene Mischungsverhältnis bedingte. Wir bekommen so Temperaturkoeffizienten, welche von dem normalen Wert abweichen.

Assoziierte Flüssigkeiten, in denen sich Polymerisations- bzw. Depolymerisationsvorgänge abspielen, in denen Änderungen des Molekulargewichtes stattfinden, ergeben nach den Untersuchungen von Ramsay und Shields Werte von k, die kleiner als der normale sind.

Bei tautomeren Umwandlungen — eine Änderung des Molekulargewichtes findet dabei nicht statt — können die Temperaturkoeffizienten größer oder kleiner sein als 2,12.

Zum Verständnis dieser Verhältnisse gelangt man am besten mit Hilfe der graphischen Darstellung und der folgenden Überlegung. In einem tautomeren Gemenge verschiebt sich mit Zunahme der

Temperatur das Verhältnis zugunsten der einen Komponente; schließlich gelangt man in ein Temperaturgebiet, in welchem man die Flüssigkeit als aus einem chemischen Stoff bestehend ansehen darf. In gleicher Weise gibt es ein tiefes Temperaturgebiet, in dem die Flüssigkeit praktisch nur aus der andern Komponente des Gemisches besteht. Innerhalb jedes dieser Temperaturgebiete verhält sich also die tautomerer Umwandlungen fähige Flüssigkeit wie ein einheitlicher Stoff. Nennen wir die beiden möglichen Formen A und B, so kann man bei tiefer Temperatur die eine, bei hoher die andere praktisch im reinen Zustand erhalten. Ihre physikalischen Konstanten werden im allgemeinen voneinander verschieden sein. Zu diesen Konstanten gehört auch die kritische Temperatur [welche natürlich für die eine Komponente hypothetisch ist und wegen der vorher erfolgenden Umlagerung nicht erreicht werden kann]. Daraus folgt, daß die molekularen Oberflächenenergien von A und von B sich durch zwei parallele Gerade zur Darstellung bringen lassen. Bei den tiefen Temperaturen läuft die Oberflächenenergie auf der einen, bei hohen auf der andern Parallelen. Dazwischen liegt das Temperaturintervall, in welchem nur Mischungen der beiden Formen existenzfähig sind. Innerhalb dieses Gebietes findet der Übergang aus der einen in die andere Parallele statt. Die Neigung der beiden Parallelen gegen die Abszissenachse wird durch den Temperaturkoeffizienten, welcher natürlich für beide der gleiche sein muß, zum Ausdruck gebracht. Die Verbindungskurve nun, die im allgemeinen eine gekrümmte Kurve mit einem Wendepunkte ist, kann gegen die Abszissenachse entweder eine kleinere oder eine größere Neigung haben als die Parallelen. Da in der Größe der Neigung der Temperaturkoeffizient der Oberflächenenergie seinen geometrischen Ausdruck findet, so kann man ohne weiteres ersehen, daß der Wert von k bei tautomeren Gemischen kleiner oder größer sein muß als der normale.

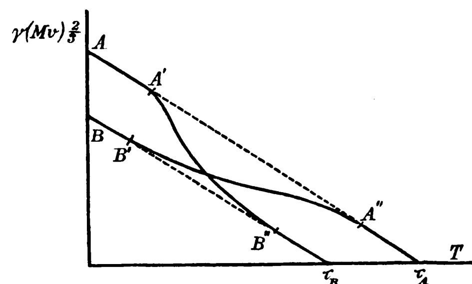


Fig. 1.

Die graphische Darstellung zeigt, daß man kleinere Werte erhält, wenn der Übergang aus der unteren in die obere Parallele stattfindet, wenn der Stoff mit dem niedrigen kritischen Punkt bei Temperatursteigerung in den mit dem höheren übergeht. Den höheren Temperaturkoeffizienten dagegen findet man, wenn sich der Stoff mit dem höheren kritischen Punkt in eine Form mit dem niedrigeren umwandelt. Da die Übergangskurven gekrümmt sind, so sind die Temperaturkoeffizienten in dem Mischungsintervall keine konstanten Größen. Die niedrigeren gehen vom Normalwert durch ein Minimum und nähern sich dann dem Normalwert wieder. Die höheren beginnen mit der normalen Größe, erreichen ein Maximum und sinken dann bis zu ihrem Anfangswert wieder ab.

Abweichungen von dem normalen Werte des Temperaturkoeffizienten der molekularen Oberflächenenergie zeigen uns also an, daß in den Flüssigkeiten, welche sie aufweisen, chemische Reaktionen verlaufen. Sie sind ein Zeichen für Polymerisations- und Isomerisationsvorgänge.

Wir können dieses Prinzip anwenden, um die Stoffe, welche trübe Schmelzflüsse liefern, nach dieser Richtung hin zu prüfen. Wenn die Trübung durch die Ausscheidung eines Umwandlungsproduktes bedingt sein soll, so muß man erwarten, daß auch unmittelbar oberhalb des Klärungspunktes in der isotropen Schmelze noch Verschiebungen des chemischen Gleichgewichtes, die in abnormen Temperaturkoeffizienten der molekularen Oberflächenenergie ihren Ausdruck finden, zu beobachten sind.

Für einige Stoffe sind die Werte von k in dem unmittelbar über dem Klärungspunkt gelegenen Temperaturintervall bestimmt worden. Die Messungen sind an den isotropen Schmelzen des *p*-Azoxyanisols, des *p*-Azoxyphenetols und des Cholesterylbenzoates ausgeführt und haben folgende Resultate ergeben:

Substanz	Temperaturintervall	k
p-Azoxyanisol	137,2—157,8	2,28
p-Azoxyphenetol . . .	169,4—183,8	2,43
Cholesterylbenzoat . . .	181,4—210,2	1,55

Daraus ersehen wir, daß nur beim Cholesterylbenzoat erhebliche Abweichungen von dem Normalwert $k = 2{,}12$ auftreten. Etwas zu groß ist der Temperaturkoeffizient beim *p*-Azoxyphenetol, indes bewegt er sich innerhalb der Grenzen, welche man auch sonst bei zweifellos normalen Flüssigkeiten findet; offenbar sind die kleinen Abweichungen auf Zersetzungen zurückzuführen, welche die Substanz bei den nötigen hohen Temperaturen erleidet. Darauf deutet auch die Bräunung hin, welche man beim Erhitzen des *p*-Azoxyphenetols beobachtet.

Das *p*-Azoxyanisol dagegen zeigt einen durchaus normalen Koeffizienten, so daß kein Grund zur Annahme vorhanden ist, daß die Trübung durch Produkte einer reversibeln chemischen Umwandlung hervorgerufen werde.

Es ist also ganz allgemein festgestellt, daß chemisch durchaus einheitliche Substanzen zur Bildung der eigentümlichen trüben Schmelzflüsse befähigt sind.

Es läßt sich nun noch weiter zeigen, daß keine der beiden gegen die Lehmannsche Erklärung aufgestellten Hypothesen mit den Tatsachen in Einklang zu bringen ist. Kein Schluß, welchen man bei Annahme der Richtigkeit der Quinckeschen und der Tammannschen Theorie ziehen muß, wird durch das Experiment bestätigt.

Die Hypothese von G. Quincke.

Die Quinckesche Ansicht über die trüben optisch anisotropen Schmelzflüsse geht wohl am besten aus der folgenden Stelle seiner Abhandlung hervor:

»Alle .... Erscheinungen erklären sich durch die dünne Flüssigkeitsschicht, die von der umgebenden Flüssigkeit verschieden und nicht mit dieser mischbar ist, sich aus der erkaltenden geschmolzenen Masse abgeschieden hat und als flüssige Haut die festen Kristalle umhüllt, ähnlich wie Ölsäurehaut die Kristalle der Myelinformen umhüllt. Diese dünne Flüssigkeitshaut kann so geringe Dicke haben, daß sie mit einem Mikroskop gar nicht wahrzunehmen ist ....«

Diese Flüssigkeitsschicht soll gewissermaßen als Schmiermittel wirken und die leichte Verschiebbarkeit der festen Teilchen gegeneinander ermöglichen.

In der Tat kann man zu jener Anschauung gelangen, wenn man das Bild betrachtet, welches einige der Stoffe, nämlich die zähflüssigeren, unter dem Mikroskop gewähren, namentlich dann, wenn kleine Verunreinigungen oder Zersetzungsprodukte vorhanden sind. Quincke hat seine Beobachtungen an ölsauern Salzen angestellt, welche sich in Berührung mit wässerigem Alkali befanden, und am Cholesterylbenzoat, und zwar, wie aus den angegebenen Daten hervorgeht, an sehr stark verunreinigtem. Den Übergangspunkt aus der trüben in die klare Modifikation gibt er an zu 159°, bei reinen Präparaten liegt er aber 19° höher, bei 178°.

Jede Berührung des Deckglases mit der Präpariernadel zeigt aber, daß die Kriställchen keineswegs fest sind, sondern außerordentlich leicht deformiert werden können. Das mikroskopische Bild, welches die leichtflüssigen Präparate von *p*-Azoxyphenetol usw. zeigen, ist ein ganz anderes, ein Anklang an das Aussehen fester Kriställchen ist nicht mehr vorhanden, nadelförmige Gebilde, welche in ihrer Form an Kristalle erinnern könnten, treten überhaupt nicht mehr auf.

Auch die leichte Beweglichkeit vieler trübflüssiger Präparate spricht gegen die Annahme Quinckes; denn man kann es sich nicht vorstellen, daß ein Kristallbrei eine viel geringere Zähigkeit besitzt als Wasser und als der eigene Schmelzfluß.

Man besitzt nun ein Mittel, um die Hypothese in aller Strenge zu prüfen, die Anwesenheit oder Abwesenheit fester Partikelchen mit aller Sicherheit festzustellen.

Abegg[1]) und Seitz haben aus der Größe der Dielektrizitätskonstante der kristallinischen Flüssigkeit bzw. aus deren Verhältnis zu der Konstanten der klaren Schmelze und der festen Krystalle den Schluß gezogen, daß in der trüben Schmelze feste Kriställchen nicht vorhanden sein können.

Die Untersuchungen über die Dielektrizitätskonstanten der Stoffe im festen und flüssigen Zustande von Drude[2]) sowie von Abegg[3]) haben nämlich ergeben, daß beim Übergang aus dem flüssigen in den festen Zustand eine sehr beträchtliche Abnahme der Dielektrizitätskonstanten stattfindet.

---

[1]) Ztschr. f. phys. Chem. 29. 491 (1899). [2]) Ztschr. f. phys. Chem. 23. 308 (1897).
[3]) Wied. Ann. 65. 229 (1895). 62. 257 (1894).

Würde nun die Trübung der anisotropen Flüssigkeiten bei der Abkühlung des klaren Schmelzflusses durch die Abscheidung fester Kristalle bedingt sein, so müßte zwischen den Konstanten in den beiden Zuständen eine sehr erhebliche Differenz bestehen. Die Messungen welche Abegg und Seitz anstellten, haben nun ergeben, daß mit der von ihnen angewendeten Meßmethode ein wesentlicher

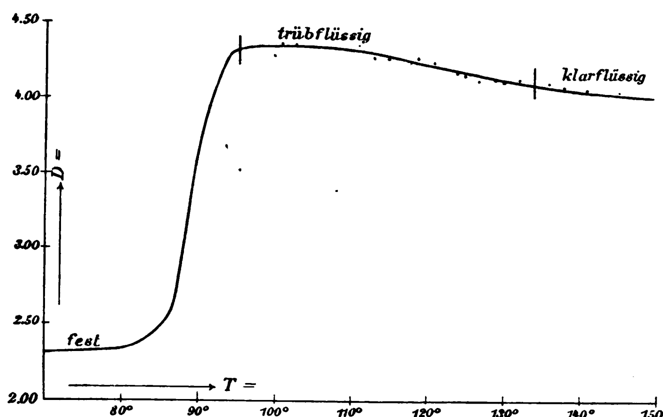


Fig. 2.

Unterschied im dielektrischen Verhalten der kristallinischen Flüssigkeit des *p*-Azoxyanisols und dem der zugehörigen isotropen Schmelze nicht nachzuweisen ist, daß aber der Übergang aus dem trübflüssigen in den festen Zustand in einem starken Herabsinken der Dielektrizitätskonstanten zum Ausdruck kommt (vgl. Fig. 2).

Die von ihnen nach der Nernstschen Methode bei absteigender Temperatur beobachteten Werte sind die folgenden:

p-Azoxyanisol.

Temperatur	*D—K*	Zustand	Temperatur	*D—K*	Zustand
150°	4,0		115°	4,2	
145	4,0	isotropflüssig	110	4,3	trübflüssig
140	4,1		105	4,3	
135	4,1		100	4,3	
130	4,1		95	4,3	
129	4,1		90	3,8	
127	4,1	trübflüssig	85	2,5	fest
125	4,2		80	2,3	
120	4,2		50	2,3	

Diese geringe Differenz zwischen den Dielektrizitätskonstanten der beiden flüssigen Phasen zeigt sich nicht nur beim *p*-Azoxyanisol, sondern findet sich bei allen Substanzen wieder, welche bis jetzt untersucht sind. Eichwald hat Messungen nach der Drudeschen Methode außer am *p*-Azoxyanisol, am *p*-Azoxyphenetol, dem *p*-Azoxyanisolphenetol, dem *p*-Azoxybenzoesäureäthylester und der *p*-Methoxyzimtsäure ausgeführt. Die Ergebnisse seiner Versuche sind weiter unten (S. 114) zusammengestellt.

Aus den beschriebenen Untersuchungsresultaten geht zur Evidenz hervor, daß die Quinckesche Hypothese als unrichtig zu betrachten ist.

Die Tammannsche Emulsionshypothese.

Die Tammannsche Hypothese hat mit der Quinckeschen das eine gemein, daß sie die trüben Schmelzen ebenfalls als zweiphasige Gebilde ansieht, nur soll es sich um eine Emulsion zweier flüssiger Phasen, nicht um die Mischung einer festen und einer flüssigen handeln. »Diese Auffassung« — so führt Tammann aus — »wird zum wenigsten den Haupterscheinungen, die man beim Erwärmen dieser Stoffe beobachtet, gerecht. Es schmelzen die klaren Kristalle zu einer trüben Flüssigkeit, die aus zwei flüssigen Phasen besteht: hauptsächlich aus einer verdünnten Lösung des braunen Stoffes in viel *p*-Azoxyanisol und aus einer Lösung dieses im braunen Stoff. Steigert man nun die Temperatur weiter, so wird die trübe Flüssigkeit klar, so wie eine Emulsion von Phenol in Wasser bei einer bestimmten Temperatur vollkommen klar wird.«

Er stützt seine Hypothese darauf, daß unter Umständen trübe nicht kristallisierte Medien ebenfalls zwischen gekreuzten Nicols aufgehellt erscheinen können, weil das polarisierte Licht durch Brechung und Reflexion an den Tröpfchen eine Depolarisierung erleidet. Aus den Untersuchungen Lehmanns, von denen der letzte Teil dieses Büchelchens handelt, geht aber klar hervor, daß die Aufhellung des Gesichtsfeldes unter gekreuzten Nicols die Folge einer sehr kräftigen Doppelbrechung und nicht die einer einfachen Depolarisation ist. Man braucht nur die Photogramme der isolierten Tröpfchen von *p*-Azoxyphenetol anzusehen, um zu erkennen, daß man es wirklich

mit Kristallgebilden zu tun hat. Ähneln doch die optischen Erscheinungen denen von Kugeln, die man aus gewissen Kristallen herausschneiden kann.

Als weitere Grundlage für seine Theorie benutzt Tammann Beobachtungen von Rotarski. Mit seinen Destillationsversuchen, durch welche er eine Trennung des *p*-Azoxyanisols in zwei Bestandteile erreicht haben wollte, haben wir uns bereits oben beschäftigt und gesehen, daß dabei Zersetzungen unausbleiblich sind. Zersetzungen und Verunreinigungen sind nun auch für die Ergebnisse der Tammannschen Sedimentierungsversuche verantwortlich zu machen, denen er einen besonderen Wert beimißt.

Er beobachtete nämlich, daß eine hohe Schicht von *p*-Azoxyanisol, wenn es längere Zeit (30—40 Stunden) auf eine Temperatur von 118° erhitzt wird, ein Absetzen zeigt; oberhalb der trüben Masse bildet sich eine völlig durchsichtige Schicht. Diese Erscheinung stellt er in Parallele mit dem Absetzen einer Emulsion, bei welcher die suspendierten Tröpfchen allmählich zu Boden sinken.

Schenck und Eichwald konnten nun zunächst an von Tammann zur Verfügung gestellten Präparaten nachweisen, daß diese aus Mischungen von *p*-Azoxyanisol und *p*-Azoanisol bestanden, denn alle gaben bei der Behandlung mit Eisessig-Salzsäure die intensivste Rotfärbung.

Zweitens fanden sie, daß bei Verwendung von reinem *p*-Azoxyanisol die Sedimentierungserscheinungen ausbleiben. Der Versuch wurde in der Weise ausgeführt, daß reinstes *p*-Azoxyanisol in einem Reagenzrohr verflüssigt wurde. Die Luft wurde daraus mit Hilfe der Quecksilberluftpumpe entfernt und das Gläschen zugeschmolzen. Die Höhe der trüben Flüssigkeitssäule betrug 6 cm. Das Röhrchen wurde in einem Paraffinbade ungefähr eine Stunde auf einer Temperatur von etwas weniger als 133° gehalten. Ein Anzeichen für das Auftreten einer Inhomogenität war nicht zu finden, eine Andeutung von einer Trennung in zwei Schichten war ebensowenig zu beobachten wie eine Aufhellung in den oberen Flüssigkeitsteilen.

Sehr eingehende Untersuchungen über diesen Punkt, deren Ergebnisse mit denen von Schenck und Eichwald durchaus übereinstimmen, hat De Kock ausgeführt. Sie haben besondere Bedeutung, weil er das Tammannsche Originalpräparat mit seinen Präparaten vergleichen konnte.

Wie die folgende Tabelle zeigt, ist das Verhalten der beiden ein durchaus verschiedenes. Während das reine Präparat bei einer ganz bestimmten Temperatur plötzlich klar wird, besteht für das Tammannsche ein Temperaturintervall von 128,8—134,9, innerhalb dessen sich zwei Schichten bilden können, eine untere trübe und eine obere klare. Mit steigender Temperatur wächst die klare Flüssigkeit auf Kosten der trüben.

Zeit	Temperatur	Tammanns Präparat	De Kocks reines Präparat
$1^h 44'$	125,6°	ganz trübe	ganz trübe
47	126,6	»	»
52	127,7	»	»
55,5	128,8	beginnt oben klar zu werden	»
	129,4	1 mm klar	»
58	130,0	2—3 mm klar	»
2^h—	130,6	5 mm klar, darunter klare Tropfen in einer trüben Masse	»
	131,0	1 cm klar	»
3	131,7	2 cm klar	»
7	132,7	etwa die Hälfte klar	»
	133,3	noch 2 cm trübe	»
9,5	134,2	noch 5 mm trübe unten	»
	134,6	noch kleine trübe Tropfen	plötzliches Klarwerden durch die ganze Masse
12	134,9	ganz klar	noch große trübe Tropfen
	135,2	»	ganz klar

Daß das Tammannsche Präparat tatsächlich verunreinigt gewesen ist, geht weiter aus dem Umstand hervor, daß die Erscheinungen, wie sie dort zu beobachten waren, sofort auftreten, wenn man zu dem reinen Präparat Zusätze fremder Stoffe macht.

De Kock hat auch auf die *p*-Methoxyzimtsäure seine Untersuchungen ausgedehnt. Diese Säure spaltet beim Erhitzen Kohlensäure ab und gibt so zum Entstehen von fremden Produkten Veranlassung. Längere Zeit erhitzte Präparate zeigen ganz so wie das Tammannsche *p*-Azoxyanisol Entmischung. Rasch erhitzte dagegen verhalten sich genau so wie reines Azoxyanisol. Bei reinen Stoffen zeigen die trüben Schmelzungen also mit Sicherheit keine Neigung zur Sedimentation.

Man könnte nun annehmen, daß bei den trüben Schmelzen der reinen Substanzen die Emulsion eine sehr beständige ist, daß infolge

einer äußerst feinen Verteilung der kleinen Tröpfchen die Sedimentation nur äußerst langsam erfolgt. Es gibt ja eine ganze Reihe trüber Flüssigkeiten, welche sich selbst bei langer Aufbewahrung nur unvollkommen absetzen.

Derartige feine Suspensionen lassen sich nun fast in allen Fällen durch Zentrifugieren niederschlagen. Es war deshalb von großem Interesse, das Verhalten der krystallinischen Flüssigkeiten auf der Zentrifuge kennen zu lernen. Solche Versuche sind einerseits von Schenck mit Hilfe der äußerst wirksamen Zentrifuge des physiologischen Instituts der Universität Marburg, anderseits von Coehn[1]) mit einem Apparat des Tammannschen Instituts zu Göttingen ausgeführt worden. Der Erfolg war in beiden Fällen der gleiche, keine Andeutung einer Schichtenbildung konnte beobachtet werden.

Schenck benutzte als Untersuchungsmaterial das durch sein großes trübflüssiges Intervall ausgezeichnete *p*-Azoxyanisolphenetol, Coehn verwendete *p*-Azoxyanisol. Die Versuchsanordnung war in den beiden Fällen verschieden. Während Coehn das Anheizen des Röhrchens mit der zu zentrifugierenden Substanz auf elektrischem Wege (Temp. 125°) besorgte, füllte Schenck eines der großen, ungefähr 500 cm^3 fassenden Gefäße der Zentrifuge mit Paraffinöl, welches beim Beginn des Versuches eine Temperatur von 150° aufwies, und befestigte in ihm mit Hilfe von Messingklammern das vorher über die Schmelztemperatur der Substanz erhitzte Präparatenröhrchen. Alsdann wurde — natürlich waren alle Teile genügend ausbalanciert — die Maschine durch einen Elektromotor in Gang gesetzt und 5 Minuten auf einer Tourenzahl von 1500 in der Minute gehalten. Nach dem Bremsen zeigte das Ölbad immer noch eine Temperatur von über 100°. Die Substanz befand sich noch im trübflüssigen Zustand, von einer Separation war aber absolut nichts zu sehen. Bei der außerordentlich großen Wirksamkeit der Zentrifuge, welche einen Durchmesser von 60 cm hat, hätten sich in der angegebenen Zeit, in der z. B. Blut fast vollständig in Serum und Blutkörperchen getrennt wird, wenigstens die ersten Anfänge einer Klärung zeigen müssen. Die 5 cm hohe Schicht war aber an der Oberfläche genau so stark getrübt wie am Boden. Coehn arbeitete nur mit 1000 Touren in der Minute, dafür

[1]) Ztschr. f. Elektroch. 1904. 856.

hat er aber den Versuch 2 Stunden lang fortgesetzt, ohne zu einem andern Resultat zu gelangen.

Die Ergebnisse dieser Versuche machen es also auch unwahrscheinlich, daß die sogenannten kristallinischen Flüssigkeiten als Emulsionen aufzufassen sind.

Man hat auch noch andere Methoden, um feine Emulsionen aus Flüssigkeiten zu entfernen. In vielen Fällen gelingt die Klärung durch die sogenannte elektrische Kataphorese. Falls zwischen der Flüssigkeit und den suspendierten Teilchen eine Differenz der Dielektrizitätskonstanten besteht, so wandern die suspendierten Teilchen nach der einen oder der andern Elektrode, wenn man ein Potentialgefälle an die Flüssigkeit anlegt.

Bredig[1]) und v. Schukowsky einerseits, Coehn[2]) anderseits haben versucht, den Streit über die Natur der kristallinischen Flüssigkeiten mit Hilfe dieses Mittels zu entscheiden. Coehn untersuchte nur das reine *p*-Azoxyanisol, die beiden andern dehnten ihre Versuche auch auf vier andere Stoffe, das Anisaldazin, das Kondensationsprodukt von Benzaldehyd mit Benzidin, das Kondensationsprodukt von *p*-Toluylaldehyd mit Benzidin und auf das Cholesterylpropionat aus. Sie variierten Temperatur und Versuchsdauer, Spannung und Elektrodenabstand, beobachteten makroskopisch und behandelten die trübe Schmelze unter dem Lehmannschen Polarisationsmikroskop mit einer Spannung von 70 Volt. Der Erfolg war überall der gleiche negative, eine Klärung der trüben Flüssigkeit ist nirgends zu beobachten gewesen, weder bei der niedrigen Spannung von 72 Volt, welche mit Hilfe einer Akkumulatorenbatterie erzeugt wurde, noch mit den sehr hohen von 34000—48000 Volt, welche ein Induktionsapparat mit Quecksilberunterbrecher lieferte. Nur bei dem Cholesterylpropionat ist bei längerer Versuchsdauer an der Kathode eine Aufhellung beobachtet worden. Bei einer Versuchsdauer von nur 50 Minuten dagegen ist eine Veränderung der trüben Schmelze nicht zu bemerken gewesen, so daß man wohl berechtigt ist, die bei den andern Versuchen beobachtete Aufhellung auf eine Zersetzung der sehr empfindlichen Substanz zurückzuführen.

Die kristallinischen Flüssigkeiten lassen sich also durch elektrische

[1]) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 37. 3419 (1904). [2]) a. a. O.

Kataphorese nicht beeinflussen, wie dies sonst die feinen Suspensionen, Emulsionen und colloidalen Flüssigkeiten zu tun pflegen. Den Einwand — Coehn hebt ihn besonders hervor —, daß nicht alle Emulsionen durch Kataphorese geklärt werden können und daß gerade hier solche Emulsionen vorliegen, entkräften Bredig und v. Schukowsky durch den Hinweis, daß ein solches zufälliges Zusammentreffen bei Stoffen so verschiedener Körperklassen und Herkunft nicht recht wahrscheinlich ist.

Ebenso wie die Versuche, die hypothetische Emulsion in ihre Bestandteile zu zerlegen, vergeblich gewesen sind, so hat man auch alle sonstigen Erscheinungen, welche Emulsionen aufweisen, an den kristallinischen Flüssigkeiten nicht auffinden können.

De Kock[1]) hat das optische Verhalten der trüben Schmelzen des *p*-Azoxyanisols und der *p*-Methoxyzimtsäure in dieser Hinsicht studiert. Er weist darauf hin, daß Flüssigkeiten, welche Teilchen anderer Art suspendiert enthalten, die Erscheinung der Newtonschen Ringe veranlassen können, und daß es möglich ist, aus der Größe dieser Ringe Schlüsse auf die Größe der suspendierten Teilchen zu ziehen. Er hat auf das Auftreten von Newtonschen Ringen geprüft, indem er die Substanzen zwischen zwei ebenen Glasplatten schmolz und die dünnen schwach trüben Schichten bei durchfallendem Lichte betrachtete. Das Resultat war bei beiden Substanzen dasselbe. Newtonsche Ringe traten nicht auf.

Nicht homogene Flüssigkeiten zeigen unter Umständen, wie Christiansen[2]) konstatiert hat, sehr eigenartige Erscheinungen. Er hat Flüssigkeitsgemische hergestellt, in denen feste Pulver mit bloßem Auge nicht mehr sichtbar sind. Ihre Anwesenheit macht sich aber durch schöne Färbungen bemerkbar, welche mit der Temperatur veränderlich sind. De Kock hat nun die kristallinischen Flüssigkeiten — als Beispiel diente wieder *p*-Azoxyanisol — daraufhin untersucht, ob ihre Färbung durch Temperaturveränderungen beeinflußt wird. Zu diesem Zwecke hat er in einem Gefäßchen mit planparallelen Wänden, deren Entfernung 2 mm betrug, die Substanz geschmolzen, dahinter eine sehr kleine Flamme gestellt und das

[1]) Ztschr. f. phys. Chem. 48. 166. (1904).

[2]) Wied. Ann. 23. 298.

durchgelassene Licht bei verschiedenen Temperaturen spektroskopisch untersucht. Die Absorptionsspektren der trüben und der klaren Schmelze erstrecken sich über ganz dasselbe Gebiet und erfahren keinerlei Veränderung, wenn man die Temperatur erniedrigt oder erhöht.

Auch aus der Abhängigkeit der Trübungsintensität von der Temperatur könnte man auf die Natur der kristallinischen Flüssigkeiten einige Schlüsse machen. Wären sie wirklich Emulsionen, so hätte man ihre klaren Schmelzen, welche man bei höheren Temperaturen erhält, als Lösungen der Verunreinigung in der Grundsubstanz anzusehen. Der Punkt, bei welchem die Trübung auftritt, ist dann die Temperatur, bei welcher die eine Komponente des Gemisches für die andere gesättigt ist. Unterhalb dieses Punktes wird eine Ausscheidung des einen Stoffes in Tröpfchenform eintreten. Die Menge der ausgeschiedenen Tröpfchen müßte, da die Löslichkeit eine Temperaturfunktion ist, mit abnehmender Temperatur zunehmen und mit ihr die Intensität der Trübung, die ja in einer Emulsion durch die Zahl der suspendierten Teilchen bedingt wird.

Schenck[1]) hat die Frage: »Nimmt bei den flüssigen Krystallen die Intensität der Trübung mit abnehmender Temperatur zu oder nicht?« der experimentellen Prüfung unterworfen und die Stärke der Lichtabsorption durch eine dünne Schicht von trübflüssigem *p*-Azoxyanisol während der Abkühlung messend verfolgt.

Die Messungen wurden mit Hilfe eines Glanschen Spektrophotometers ausgeführt. Über das Absorptionsspektrum des *p*-Azoxyanisols ist zu bemerken, daß es im blauen Teile ein sehr starkes Absorptionsband besitzt. Für die Untersuchung wurde ein Teil des Spektrums im Gelb (Wellenlänge 591—576) benutzt.

Das *p*-Azoxyanisol befand sich in einem aus zwei Objektträgern hergestellten Troge, der so bemessen war, daß die Dicke der absorbierenden Schicht ungefähr 0,5 mm betrug. Dieser Trog mit Inhalt wurde auf etwa 150° erwärmt, der Schmelzfluß ist vollständig durchsichtig.

Die Schmelze wurde vor dem Spalte des Spektrophotometers der freiwilligen Abkühlung überlassen. Sie durchläuft dabei alle Phasen, geht zuerst in den trübflüssigen und nach einiger Zeit in den festen kristallisierten Zustand über. In Zwischenräumen von einigen Sekunden wurden die Absorptionsintensitäten bestimmt, und

[1]) Ann. d. Phys. [4] 9. 1053 (1902).

man konnte auf diese Weise ein vollständiges Bild über das Verhalten der Substanz während der Abkühlung erhalten.

Die flüssigen Kristalle zeigten bei der Abkühlung keine Verstärkung der Absorption bzw. der Trübung, wie das aus den unten mitgeteilten Beobachtungsdaten hervorgeht. Die Absorption erwies sich als völlig konstant. Bei der Bildung der festen Kristalle dagegen war mit zunehmender Abkühlung eine deutliche Zunahme der Absorption zu konstatieren.

In der folgenden Tabelle bezeichnet *t* die Beobachtungszeiten, in Sekunden ausgedrückt, vom Beginn der Beobachtungen aus gerechnet, φ bedeutet den Drehungswinkel, die jeweilig beobachtete Einstellung des Instrumentes.

Versuchsergebnisse:

	Versuch I		Versuch II		Versuch III		Versuch IV		Versuch V	
	t	φ	*t*	φ	*t*	φ	*t*	φ	*t*	φ
Isotrope Schmelze	0″	42°	0″	42°	0″	40°	0″	43,5°	0″	43,5°
	12	42	19	42	8	40	16	42	12,5	42,5
	24	42,5	—	—	15,5	39,5	30	43	26,5	43
	—	—	—	—	25	40,5	—	—	39,5	43
	—	—	—	—	—	—	—	—	62	43,5
Flüssige Kristalle	40	60,5	49	58	44	60,5	49	62	78	63,5?
	54	60	64	58	55,5	63	63	60,5	89	60,5
	61	59	—	—	60,5	59	79	54	100,5	60,5
	73	60,5	—	—	66	60	—	—	113,5	60,5
	—	—	—	—	74	58,5	—	—	145	59,5
	—	—	—	—	81	58	—	—	—	—
Feste Kristalle	88	62,5	87	69	94	58	126	77	160	66,5
	99	68	110	70,5	119	59	139	77	185	73
	106	68	134	68	—	—	—	—	194	72
	116	75	156	72	—	—	—	—	204	74,5
	125	75,5	—	—	—	—	—	—	217	73
	136	78	—	—	—	—	—	—	227,5	74,5

Da die Trübung der trüben Flüssigkeit während der Abkühlung sich als konstante Größe erwiesen hat, sind sie sicher als homogen zu betrachten, eine Emulsion hätte aus den oben dargelegten Gründen eine Verstärkung der Absorption zeigen müssen, und es wäre eine solche, wie das ja auch aus den Bobachtungen an dem erstarrenden

Präparat hervorgeht, unter den gewählten Versuchsbedingungen mit Sicherheit zu konstatieren gewesen (vgl. besonders Versuch I und V).

Mit den in diesem Abschnitt beschriebenen Versuchen ist das Material, welches man gegen die Tammannsche Hypothese vorbringen kann, absolut noch nicht erschöpft. Es ist erdrückend groß, fast jede Tatsache und jede Erscheinung, auf die der Beobachter stößt, wird zu einem Einwand gegen die Emulsionstheorie. Es ist nicht möglich, alle Einzelheiten in diesem Kapitel zu behandeln, nur darauf sei hingewiesen, daß eine große Zahl von physikalischen Eigenschaften beim Übergang aus dem trübflüssigen in den durchsichtigen Schmelzpunkt eine sprungweise Änderung erfährt.

Diskontinuitäten physikalischer Eigenschaften sind aber beim Klarwerden einer Emulsion ausgeschlossen. Die Überschreitung des kritischen Punktes kann, da mit steigender Temperatur die Zusammensetzung der beiden Phasen sich einander mehr und mehr nähert, nie sprungweise erfolgen, der Übergang ist ein allmählicher.

Am auffälligsten ist die sprungweise Änderung der Zähigkeit beim Klärungspunkt. Wir begegnen bei den meisten der Substanzen der höchst eigentümlichen, gar nicht voraussehbaren Tatsache, daß die kristallinischen Flüssigkeiten viel weniger zähe sind als die zugehörigen isotropflüssigen Phasen, obwohl das Beständigkeitsgebiet der ersteren bei tieferen Temperaturen liegt und im allgemeinen die Zähigkeit mit steigender Temperatur abnimmt. Über die Versuchsanordnung und die Einzelergebnisse soll weiter unten berichtet werden. An dieser Stelle seien nur die Zahlen und das Diagramm für die innere Reibung des *p*-Azoxyanisols angegeben und bemerkt, daß als Maß für die Zähigkeit η die Zähigkeit des Wassers bei 0° dient, diese Größe wird gleich 100 gesetzt.

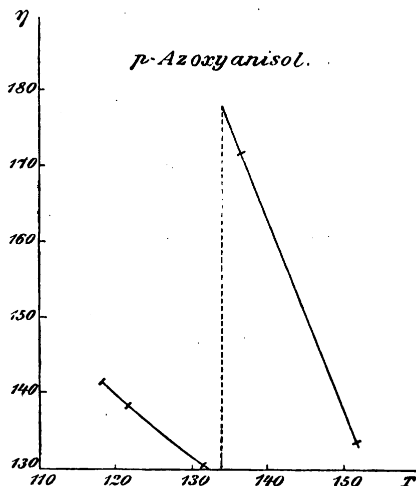


Fig. 3.

Temperatur	η	
118,5	141,4	kristallinische Flüssigkeit
121,5	138,3	
131,1	131,7	
136,5	172,0	durchsichtige Flüssigkeit.
151,8	133,6	

Man erkennt aus der graphischen Darstellung sofort, wie gewaltig die Zähigkeit beim Überschreiten des Klärungspunktes ansteigt.

Ganz anders ist das Bild, welches die Resultate der Messungen an wirklichen Emulsionen wiedergibt. Eichwald[1]) hat Emulsionen von Schwefelkohlenstoff und Alkohol einerseits, solche von Phenol und Wasser andererseits unterhalb und oberhalb ihres kritischen Klärungspunktes gemessen, und die Abhängigkeit der Zähigkeit von der Temperatur bestimmt. Die Schwefelkohlenstoff-Alkoholmischung wurde bei 24,2°, das System Phenol-Wasser bei 42,8° homogen. Der Versuchsergebnisse sind die folgenden, die Tabelle und das Diagramm zeigen die Abhängigkeit der Durchströmungszeit derselben Flüssigkeitsmenge durch die Kapillare bei verschiedenen Temperaturen an.

Schwefelkohlenstoff und Alkohol (gleiche Volumina).

Klärungstemperatur 24,2°.

trüb		klar	
Temperatur	Zeit	Temperatur	Zeit
20,4°	78,1″	24,3°	66,8″
22,5	71,9	25,9	65,0
		28,2	62,4
		31,2	60,0

Phenol-Wasser.

(5,4 g Phenol: 50 g Wasser). Klärungspunkt 42,8°.

trüb		klar	
Temperatur	Zeit	Temperatur	Zeit
35,4°	65,4″	43,4°	55,5″
37,7	61,2	44,7	54,0
40,4	58,0	47,7	50,8
41,8	57,0	50,5	48,6
		53,2	46,4
		55,6	45,2
		59,3	42,6

[1]) Dissertation. Marburg 1904.

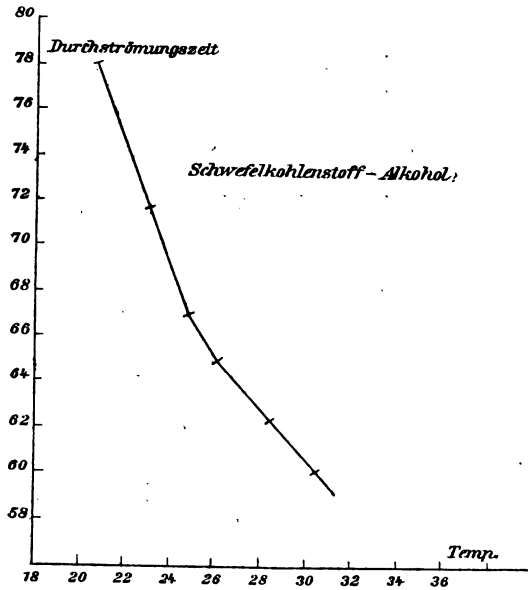

Durchströmungszeit
Schwefelkohlenstoff-Alkohol
Temp.
80
78
76
74
72
70
68
66
64
62
60
58
18 20 22 24 26 28 30 32 34 36

Fig. 4.

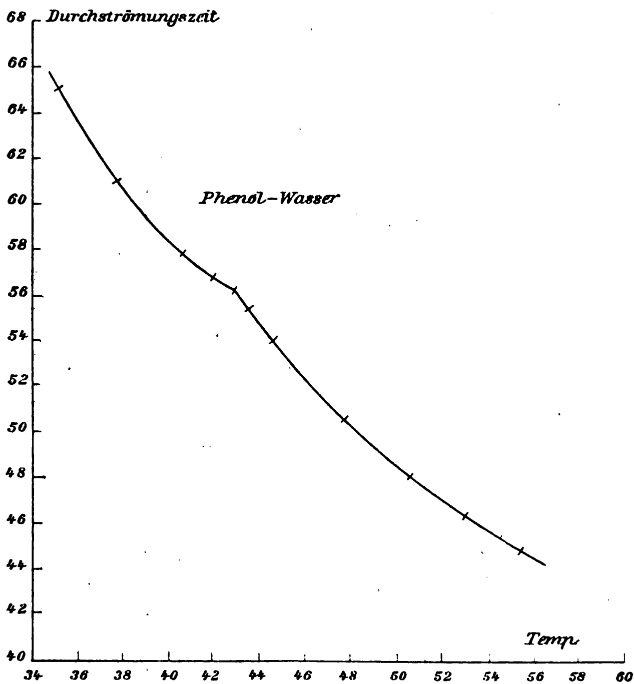

Durchströmungszeit
Phenol-Wasser
Temp.
68
66
64
62
60
58
56
54
52
50
48
46
44
42
40
34 36 38 40 42 44 46 48 50 52 54 56 58 60

Fig. 5

Die Resultate entsprechen ganz der Erwartung, es findet sich an dem Trübungspunkt keinerlei Diskontinuität, die Kurven zeigen nur eine schwache Knickung beim Homogenwerden der Flüssigkeiten.

Der Unterschied der Emulsionen gegenüber den kristallinischen Flüssigkeiten ist ein durchaus charakteristischer. Ganz ähnliche Differenzen zwischen kristallinischen Flüssigkeiten und Emulsionen würden zutage treten, wenn wir die Abhängigkeit anderer physikalischer Konstanten von der Temperatur durch ein Diagramm zur Darstellung brächten. Sehr deutlich z. B. ist der Sprung, den die Dichte beim Übergang aus dem trüben in den klaren Schmelzfluß macht. Die Dichtediagramme einer größeren Anzahl von Stoffen finden sich in dem folgenden Kapitel. Emulsionen dagegen können aus den oben angeführten Gründen niemals eine diskontinuierliche Änderung der Dichte beim Übergang aus dem zweiphasigen in das einphasige Gebiet erfahren.

Die vielen Prüfungen, denen die kristallinischen Flüssigkeiten unterworfen worden sind, haben also sämtlich und in voller gegenseitiger Übereinstimmung das Resultat geliefert, daß sie als aus chemisch reinen Stoffen bestehende homogene selbständige Phasen zu betrachten sind. Es ist meiner Ansicht nach der strenge und lückenlose Beweis erbracht, daß weder Suspensionen noch Emulsionen das trübe Aussehen dieser Flüssigkeiten bedingen können.

Wie kann aber eine homogene Flüssigkeit trübe sein? Das ist die Frage, der man immer und immer wieder begegnet, die stets wieder Zweifel an der Richtigkeit der von Lehmann gegebenen Deutung der eigentümlichen Erscheinungen weckt und auch die Ursache zur Aufstellung der Emulsionshypothese durch Tammann gewesen ist. Diese Frage muß beantwortet werden, und man hat auch versucht eine Antwort darauf zu geben. Schenck[1]) führt die Trübung auf ähnliche Ursachen zurück, wie die Trübung eines Kristallpulvers, indem er die kristallinischen Flüssigkeiten als ein Haufwerk vieler sich eng aneinander schmiegender fließender oder flüssiger Kristalle ansieht. Zwar macht De Kock[2]) den Einwand, daß bei

[1]) Ann. d. Physik [4] 9, 1053 (1902).
[2]) Ztschr. f. phys. Chem. 48, 166 (1904).

einem Kristallpulver das zwischengelagerte Medium, die eingeschlossene Luft, die Ursache der Trübung sei und daß die kristallinischen Flüssigkeiten unmöglich Luft einlagern können; aber dagegen ist zu bemerken, daß auch bei engster Berührung der einzelnen Kristallpartikelchen, ohne daß ein fremdes Medium zwischengelagert ist, eine Trübung notwendig auftreten muß, wenn in den kleinen Teilchen der Brechungskoeffizient in verschiedenen Richtungen verschieden ist, wenn die Kriställchen anisotrop sind und in dem Aggregat in den verschiedensten Orientierungen durcheinander liegen. O. Lehmann[1]) weist ausdrücklich darauf hin, daß unter solchen Umständen das Auftreten einer Trübung eigentlich selbstverständlich sei. Natürlich ist sie ausgeschlossen, wenn die Kriställchen dem regulären System angehören.

Zweites Kapitel.

Die Eigenschaften der Schmelz- und Klärungspunkte.

Die gegenseitige Lage.

Es ist bereits oben darauf hingewiesen worden, daß das Temperaturintervall, innerhalb dessen die kristallinischen Flüssigkeiten existenzfähig sind, in den meisten Fällen durch zwei feste Temperaturpunkte, den Schmelzpunkt einerseits, den Klärungspunkt, bei welchem der Übergang in den durchsichtigen isotropen Schmelzfluß erfolgt, andererseits, begrenzt ist. Die kristallinisch flüssige Phase steht also in diesem Falle zu der kristallinisch festen in dem Verhältnis, wie enantiotrop dimorphe feste Stoffe zu einander stehen. Es ist ein Übergangspunkt — hier der Schmelzpunkt — vorhanden, bei dem die beiden Phasen miteinander im Gleichgewicht stehen, dessen Überschreitung nach der einen oder andern Seite aber eine Umwandlung der festen in die trübflüssige oder umgekehrt der trübflüssigen in die feste bedingt.

Nur eine einzige Ausnahme ist bekannt. Beim Cholesterylacetat kennt man zwar ebenfalls die kristallinisch flüssige Form neben einer festkristallinischen, aber es existiert kein Temperaturpunkt, in dem Gleichgewicht zwischen beiden Formen vorhanden wäre, die flüssig-

[1]) O. Lehmann, Flüssige Kristalle; Leipzig, W. Engelmann 1904; S. 23.

kristallinische befindet sich innerhalb ihres ganzen Existenzgebietes stets gegenüber der festen in einem labilen Zustand. Sie geht zwischen 90 und 100° in die isotrope Flüssigkeit über[1]). Auch die festen Kristalle schmelzen direkt zur isotropen Flüssigkeit, ihr Schmelzpunkt liegt bei 114°. Diese Erscheinungen stimmen durchaus überein mit denen, welche man bei den sogenannten monotrop dimorphen Stoffen beobachtet, die für jede der dimorphen Modifikationen eine besondere Schmelztemperatur besitzen.

Daß zwischen der Enantiotropie und der Monotropie dimorpher Stoffe ein Wesensunterschied nicht besteht, ist von Ostwald und von Schaum betont worden. Die Differenzen sind zurückzuführen auf die Verschiedenheiten in der gegenseitigen Lage der Dampfdruckkurven der drei in Betracht kommenden Phasen, in unserem Falle der festkristallinischen, der flüssigkristallinischen und der isotropflüssigen. Aus der nebenstehenden Skizze sind die einfachen Beziehungen klar zu übersehen. Es sei Kurve *AA'* die Dampfdruckkurve der festen, *BB'* die der kristallinisch flüssigen Form. Beide schneiden sich im Punkt *P*; diesem Punkt *P* entspricht eine Temperatur, bei welcher die Dampfdrucke beider Formen gleich sind, er ist ein Gleichgewichtspunkt, der Übergangspunkt aus der festen in die trübflüssige Phase. Die Dampfdruckkurve der isotropen Flüssigkeit — wir wollen sie mit *C* bezeichnen — kann nun das System der beiden Kurven *AA'* und *BB'* in verschiedener Weise schneiden. Es existieren die drei Möglichkeiten: 1) *C* schneidet *AA'* und *BB'* oberhalb *P*, 2) *C* schneidet *AA'* und *BB'* unterhalb *P* und 3) *C* geht durch *P* hindurch.

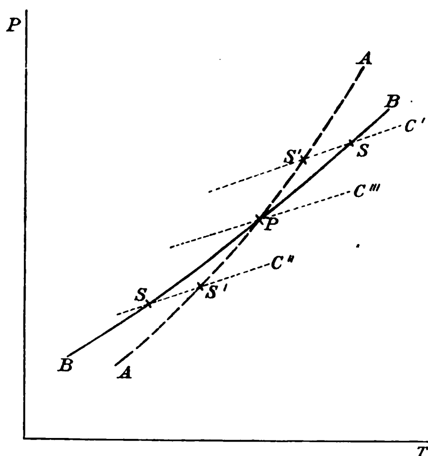


Fig. 6.

Dem Schnittpunkt von *C* mit *AA'* entspricht eine Temperatur, bei welcher der Dampfdruck der festen und der isotropflüssigen

[1]) Schönbeck. Dissertation. Marburg 1900.

Phase einander gleich sind; es wäre dieser Punkt *S'* ein richtiger Schmelzpunkt. Der Schnittpunkt *S* von *C* mit *BB'* bzw. die zugehörige Temperatur ist der Gleichgewichtspunkt zwischen der trüben und der durchsichtigen Flüssigkeit. Diese Temperatur ist nichts anderes als die Klärungstemperatur; daß diese ganz die Eigenschaften eines Schmelzpunktes besitzt, werden wir weiter unten sehen.

Bedenken wir, daß die Modifikation mit dem niedrigsten Dampfdruck stets die stabile ist, und verfolgen wir den Dampfdruck bei steigender Temperatur, so sehen wir:

1) Im ersten Falle ist bei tiefen Temperaturen die feste kristallinische Form die stabile, bis der Punkt *P* erreicht wird, oberhalb *P* wird die kristallinisch flüssige Form stabil, bis zum Schnittpunkt mit der Dampfdruckkurve der isotropen Flüssigkeit *S*. Von da an ist der klare Schmelzfluß stabil. Wir erhalten so den Fall, welcher bei den meisten der in diesem Buch behandelten Stoffe verwirklicht ist. Man kann die feste Substanz bis zu einem Punkt erwärmen, bei welchem sie in die trübe Flüssigkeit übergeht. Diese ist bei Steigerung der Temperatur über ein bestimmtes Temperaturintervall beständig, um dann bei einem ganz bestimmten Punkte plötzlich isotrop zu werden.

2) Falls die Kurve *C* unterhalb von *P* schneidet, ist es nicht möglich, beim Erwärmen des festen Stoffes diesen Punkt, in welchem Gleichgewicht zwischen den festen und den flüssigen Kristallen besteht, zu erreichen. Denn ehe man zu ihm gelangt, stößt man auf den eigentlichen Schmelzpunkt, den Gleichgewichtspunkt zwischen der festen und der isotrop flüssigen Phase. Den festen Stoff zu überwärmen ist nicht möglich, er schmilzt stets beim Überschreiten des Schmelzpunktes zur klaren Flüssigkeit. Es gibt also kein Temperaturgebiet, innerhalb dessen die kristallinische Flüssigkeit sich im stabilen Bestand befindet. Sie ist stets nur im unterkühlten, labilen Zustand zu erhalten. Das Diagramm zeigt weiterhin, daß man bei Erhöhung der Temperatur, wenn man auf der Dampfdruckkurve der labilen Form fortschreitet, zu dem Gleichgewichtspunkt der beiden flüssigen Phasen, dem Klärungspunkt *S*, gelangt, welcher aber tiefer liegt als der eigentliche Schmelzpunkt *S'*. Wir haben also ganz dieselben Verhältnisse wie bei den monotrop dimorphen Stoffen, bei denen jede der beiden kristallisierten Formen ihren eigenen

Schmelzpunkt besitzt. Auch dort liegt der Schmelzpunkt der labilen Modifikation tiefer als der der stabilen.

So liegen die Verhältnisse beim Cholesterylacetat.

Den dritten möglichen Fall brauchen wir hier nicht zu diskutieren, er erledigt sich theoretisch von selbst und in der Praxis tritt er nicht auf.

Der Übergang aus dem festen in den trübflüssigen Zustand ist mit dem Übergang aus einer kristallisierten Modifikation in eine andere durchaus zu vergleichen. Er weist alle Characteristica eines solchen auf. Er liegt bei einer ganz bestimmten Temperatur, welche sich aber durch Druck verschieben läßt. Die Umwandlung der festen in die flüssigen Kristalle erfolgt unter Wärmeabsorption und unter Änderung der Dichte.

Ganz ähnliche Eigenschaften zeigen auch die Klärungspunkte. Wir haben sie im letzten Abschnitt bereits als Gleichgewichtspunkte behandelt. Sie lassen sich am besten mit den Schmelzpunkten vergleichen, welche ebenfalls Gleichgewichtspunkte einer kristallisierten (allerdings festen) Form mit der isotropen Flüssigkeit darstellen. Dieser Vergleich ist, wie die folgenden Kapitel zeigen werden, durchaus berechtigt, denn auch hier bildet die Übergangstemperatur eine scharfe Grenze zwischen den beiden Zuständen, die Lage des Übergangspunktes ist vom äußeren Drucke abhängig. Die Überschreitung der Grenze bedingt eine vollständige Änderung der Eigenschaften. Diese vollzieht sich genau so wie das Schmelzen unter Auftreten einer Wärmetönung und plötzlicher Änderung der Dichte. Zusätze fremder Substanzen drücken den Klärungspunkt genau so herunter wie den Schmelzpunkt, und diese Depressionen sind außerordentlich beträchtliche.

Die Ergebnisse der Messungen an den Schmelz- und Klärungspunkten sind in den folgenden Abschnitten zusammengestellt. Sie enthalten die Versuche über die Änderung der Dichte, über die Beeinflussung der Verflüssigungs- und Klärungspunkte durch Drucke und Zusätze fremder Substanzen. Aus ihnen lassen sich Schlüsse auf die Größe der Wärmetönungen ziehen, welche mit den direkt kalorimetrisch bestimmten verglichen werden sollen.

Dichtebestimmungen.

Messungen über die Dichte der festen Phasen bei den Stoffen, welche flüssige Kristalle zu bilden vermögen, sind nicht ausgeführt worden. Es unterliegt aber keinem Zweifel, daß der Übergang aus dem festen in den trübflüssigen Zustand mit einer meßbaren und wahrscheinlich nicht unbeträchtlichen Änderung des spezifischen Gewichtes Hand in Hand geht.

Von größerem Interesse war das Verhalten der Dichte beim Übergang aus dem anisotropflüssigen in den isotropflüssigen Zustand. Schon früher sind von Schenck[1]) Bestimmungen dieser Größe an einigen Substanzen ausgeführt worden, in neuerer Zeit hat dann Eichwald[2]) die Versuche fortgesetzt und seine Untersuchungen auf mehrere Stoffe ausgedehnt, an denen mittlerweile das Auftreten einer kristallinisch flüssigen Phase nachgewiesen worden ist. Es sind so im ganzen sieben verschiedene Stoffe durchgemessen worden, nämlich das *p*-Azoxyanisol, das *p*-Azoxyphenetol, das *p*-Azoxyanisolphenetol, die *p*-Methoxyzimtsäure, das *p*-Diacetoxylstilbenchlorid, der *p*-Azoxybenzoesäureäthylester und das Cholesterylbenzoat.

Die Bestimmungen wurden für eine Reihe verschiedener Temperaturen sowohl bei den isotropen als den anisotropen Phasen ausgeführt; die Messungen ergeben zugleich die Größe der Volumänderung, welche beim Klärungspunkte stattfindet.

Die Dichten wurden mit Hilfe von Dilatometern verschiedener Größe bestimmt. Die Gefäße wurden mit der geschmolzenen Substanz angefüllt und in einem Heizgefäß, welches auch bei der Bestimmung der Oberflächenspannung gute Dienste geleistet hat (Abbildung siehe S. 110), auf die gewünschte Temperatur erhitzt und der Stand der Flüssigkeit in dem mit einer mm-Teilung versehenen Hals des Apparates abgelesen.

Die konstanten Temperaturen wurden durch siedende Flüssigkeiten erzeugt, in einigen Fällen fand das Sieden unter veränderten Drucken statt. Es konnten so größere Untersuchungsreihen durchgeführt werden, ohne daß beim Übergang von einer Temperatur zu einer neuen eine Erneuerung der Siedeflüssigkeit zu erfolgen brauchte.

Die Messungen ergaben folgende Werte, welche außerdem noch graphisch dargestellt sind:

---

[1]) Ztschr. f. phys. Chem. 25. 341 (1898). [2]) Dissertation. Marburg 1904.

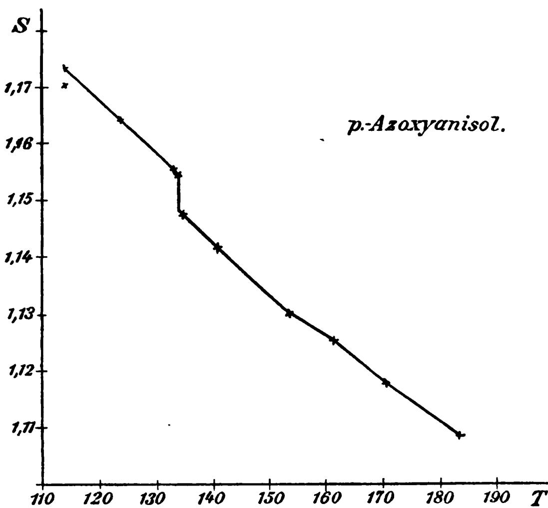


Fig. 7.

p-Azoxyanisol.

K.-P. 134,0°.

(Nach Gattermann dargestellt.)

(Beobachter: Schenck).

Anisotrope Phase		Isotrope Phase	
T	*s*	*T*	*s*
114,4	1,1722	134,5	1,1481
123,9	1,1640	135,5	1,1470
133,5	1,1538	140,7	1,1422
134,0	1,1526	153,1	1,1302
		161,2	1,1259
		170,3	1,1183
		183,3	1,1070

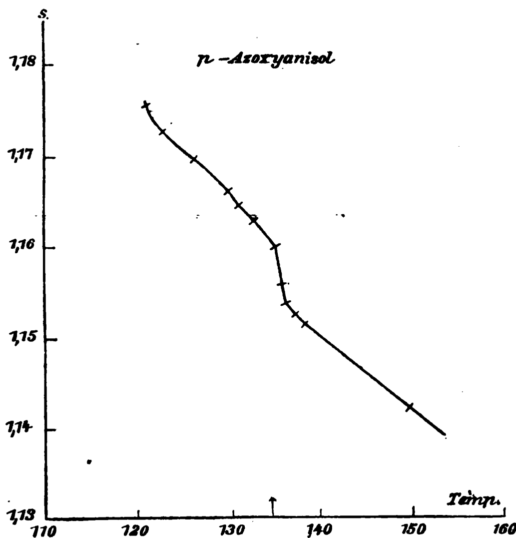


Fig. 8.

p-Azoxyanisol (rein).

Schm.-P. 116° K.-P. 135,2°

(Beobachter: Eichwald).

Anisotrope Phase		Isotrope Phase	
T	*s*	*T*	*s*
120,8	1,1650	135,5	1,1453
122,5	1,1623	135,8	1,1443
125,9	1,1598	137,0	1,1433
129,9	1,1558	138,6	1,1416
130,6	1,1540	149,6	1,1319
132,5	1,1525		
134,7	1,1494		

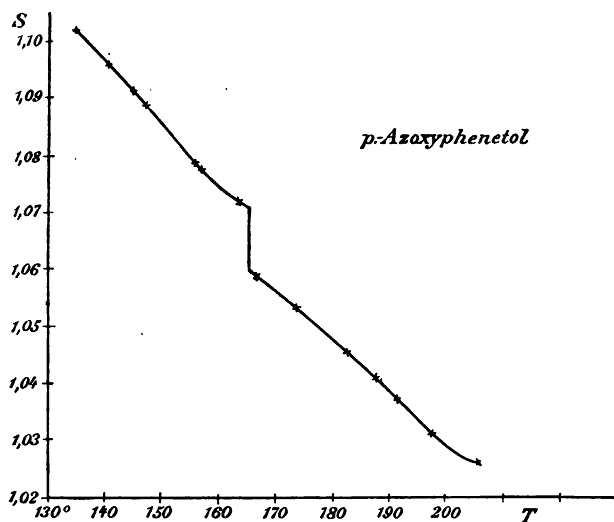


Fig. 9.

p-Azoxyphenetol.

(Beobachter: Schenck.)

Anisotrope Phase		Isotrope Phase	
T	*s*	*T*	*s*
135,0	1,1013	167,5	1,0589
140,6	1,0973	173,1	1,0540
145,0	1,0917	182,2	1,0455
148,0	1,0887	187,5	1,0408
155,6	1,0789	191,6	1,0369
156,4	1,0781	198,0	1,0310
163,8	1,0726	206,0	1,0265

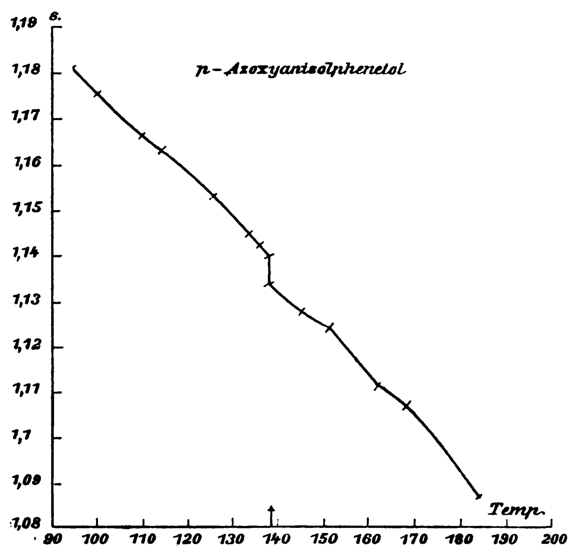


Fig. 10.

p-Azoxyanisolphenetol.

Schm.-P. 90° K.-P. 139°

enthält etwas *p*-Azoxyanisol.

(Durch Reduktion erhalten.)

(Beobachter: Eichwald.)

Anisotrope Phase		Isotrope Phase	
T	*s*	*T*	*s*
94,5	1,1813	139,2	1,1331
100,3	1,1747	145,0	1,1271
110,0	1,1654	150,5	1,1246
114,5	1,1636	162,0	1,1155
126,0	1,1532	167,5	1,1123
133,9	1,1427	193,2	1,0883
136,5	1,1410		

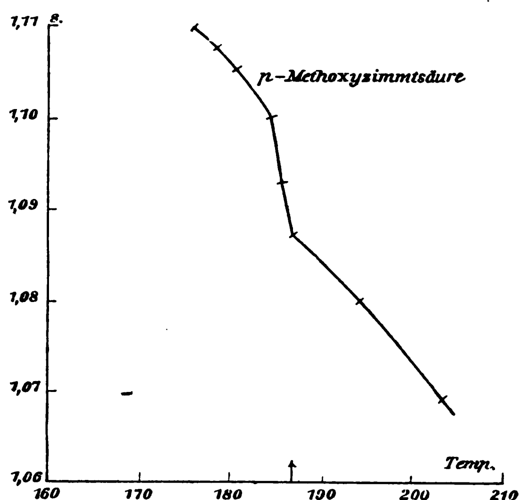


Fig. 11.

p-Methoxyzimtsäure.

Schm.-P. 170° K.-P. 185,7°

(Beobachter: Eichwald).

Anisotrope Phase		Isotrope Phase	
T	*s*	*T*	*s*
175,4	1,1106	186,5	1,0881
178,0	1,1083	194,0	1,0804
180,0	1,1057	203,4	1,0698
184,1	1,1004		
185,0	1,0933		

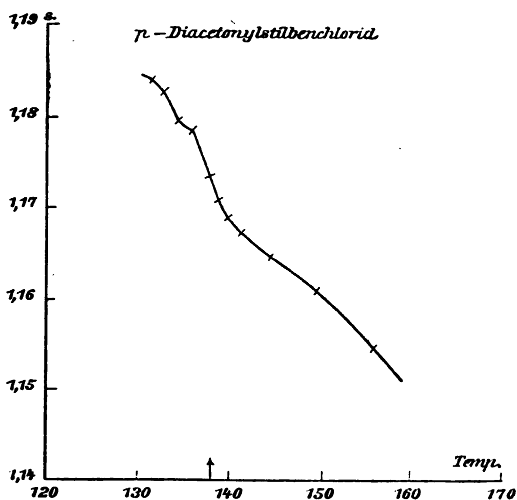


Fig. 12.

p-Diacetoxylstilben-chlorid.

Schm.-P. 127° K.-P. 138°

(Beobachter: Eichwald).

Anisotrope Phase		Isotrope Phase	
T	*s*	*T*	*s*
131,0	1,1839	138,5	1,1729
132,3	1,1831	138,9	1,1701
133,1	1,1819	140,2	1,1685
134,3	1,1799	142,0	1,1668
136,1	1,1775	144,2	1,1639
		149,1	1,1612
		156,2	1,1541

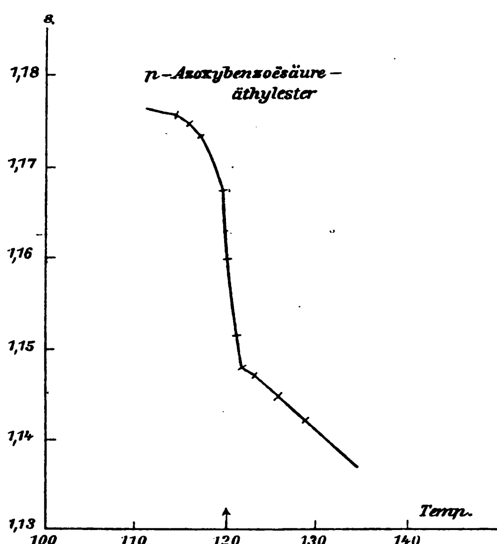


Fig. 13.

p-Azoxybenzoesäure-äthylester.

Schm.-P. 110,5° K.-P. 120,6°

(Beobachter: Eichwald).

Anisotrope Phase		Isotrope Phase	
T	*s*	*T*	*s*
114,9	1,1753	121,4	1,1514
116,7	1,1744	121,6	1,1476
118,1	1,1722	123,3	1,1468
120,3	1,1679	125,3	1,1447
120,3	1,1596	128,5	1,1422

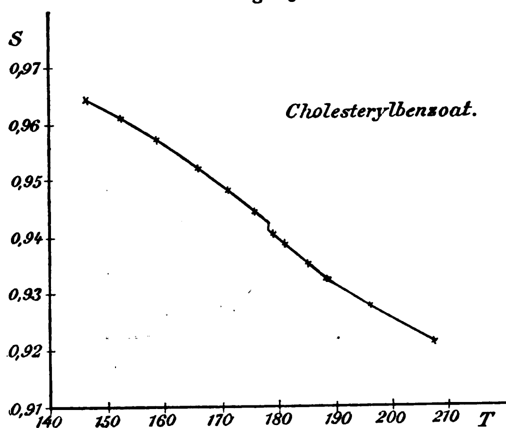


Fig. 14.

Cholesterylbenzoat.

(Beobachter: Schenck).

Anisotrope Phase		Isotrope Phase	
T	*s*	*T*	*s*
146,8	0,9649	179,0	0,9408
153,2	0,9615	181,2	0,9386
159,2	0,9574	185,4	0,9354
166,0	0,9530	188,5	0,9323
171,3	0,9486	196,4	0,9274
176,0	0,9442	208,0	0,9211

Betrachten wir die Kurven, welche uns die Abhängigkeit der Dichte von der Temperatur darstellen, so fällt uns beim *p*-Azoxyanisol, *p*-Azoxyphenetol, *p*-Azoxyanisolphenetol, bei der *p*-Methoxyzimtsäure und beim *p*-Azoxybenzoesäureäthylester die plötzliche Dichteveränderung auf, welche bei einer bestimmten Temperatur auftritt; diese Temperatur ist der Umwandlungspunkt der anisotropen in die isotrope Phase. Der Übergang ist also wie der Schmelzvorgang mit einer Volumzunahme verbunden. Beim Cholesterylbenzoat ist diese plötzliche Änderung der Dichte allerdings sehr klein.

Beim *p*-Diacetoxylstilbenchlorid ist der Übergang nicht sehr scharf, das liegt aber daran, daß diese Substanz sehr leicht zersetzlich ist und die Anwesenheit der Zersetzungsprodukte allerhand Störungen bedingt.

Die Abhängigkeit des Verflüssigungs- und des Klärungspunktes vom Druck.

Der Satz vom kleinsten Zwange fordert, daß Umwandlungen, welche unter Volumänderung verlaufen, vom Druck beeinflußt werden, und zwar begünstigt steigender Druck die Vorgänge, welche unter Verminderung des Volumens verlaufen.

Sehr bekannt sind die Einflüsse äußerer Drucke auf den Schmelzvorgang. Es gibt Substanzen, welche beim Übergang aus dem festen in den flüssigen Zustand eine Vergrößerung des spezifischen Volumens, eine Verminderung der Dichte erfahren. Bei ihnen wird durch Druckwirkung das Schmelzen hintangehalten, so daß höhere Temperaturen als unter normalen Verhältnissen nötig sind, um die Verflüssigung zu bewirken. Hier bedingt Druckerhöhung eine Erhöhung des Schmelzpunktes.

Umgekehrt begünstigen Drucke das Schmelzen solcher Stoffe, welche im festen Zustand einen größeren Raum einnehmen als im flüssigen. Sie bewirken, daß das Schmelzen bereits bei tieferen Temperaturen erfolgt als unter Atmosphärendruck. Der Schmelzpunkt sinkt mit steigendem Druck.

Ähnliche Beeinflussungen wie bei den Schmelzpunkten mußten sich nun auch bei den Punkten des Überganges vom festen in den kristallinisch flüssigen und vom kristallinisch flüssigen in den isotrop flüssigen Zustand geltend machen, das ist eine Forderung der Theorie. Wir haben ja in dem vorigen Abschnitt die Volumveränderungen bei diesen Umwandlungen kennen gelernt.

Die Kenntnis der zahlenmäßigen Beziehungen zwischen den Umwandlungspunkten und dem Druck versprach einen Einblick in die Natur der kristallinischen Flüssigkeiten. Ostwald[1]) hatte nämlich die Vermutung ausgesprochen, daß das Stabilitätsintervall dieser interessanten Flüssigkeiten schon bei gewöhnlichen Drucken in der Nähe des von einigen

[1]) Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) 2^2, 392.

Forschern angenommenen kritischen Punktes gelegen sei, bei dem der feste und der flüssige Zustand identisch werden. Es schienen in der Tat eine ganze Reihe von Tatsachen für diese Annahme zu sprechen, die relativ geringe Verschiedenheit in der Dichte der beiden flüssigen Modifikationen, die geringe Umwandlungswärme und das Fehlen der Unterkühlungserscheinungen. Ostwald schlägt vor, durch Druck den Umwandlungspunkt an den kritischen Punkt heranzuführen und so den Abstand der Umwandlungstemperatur unter gewöhnlichem Druck von der kritischen Temperatur zu bestimmen.

Der Prüfung dieser interessanten Frage unterzog sich Hulett[1]). Er bestimmte die Verflüssigungs- und Klärungspunkte von *p*-Azoxyanisol, *p*-Azoxyphenetol und Cholesterylbenzoat unter einer ganzen Reihe von höheren Drucken, die sich zwischen 25 und 300 Atmosphären bewegten.

Zur Erzeugung der Drucke bediente er sich einer Cailletetschen Presse. Die aus einem starkwandigen dünnen Messingrohre bestehende Druckleitung war in eigenartiger Weise mit der Glaskapillare verbunden, welche einen Faden der zu untersuchenden Substanz, eingeschlossen zwischen Quecksilberfäden, enthielt. Die Kapillare, aus gewöhnlichem Glas bestehend, war an dem einen Ende zugeschmolzen, an dem andern fein ausgezogen.

An die Druckleitung lötete Hulett gedrehte Messingsäulen von 5—7 cm Länge, in deren einem Ende sich ein kurzes 2 mm weites Loch zur Einführung des Druckrohres befand. Er beschreibt die Herrichtung der Apparatur in folgender Weise[2]): »Die Bohrung ist der verschiedenen Dicke der Glasröhren entsprechend verschieden, und zwar soll sie 1 mm weiter sein, als der äußere Durchmesser des Glasrohres beträgt. Ein in der oben beschriebenen Weise gefülltes Glasrohr, das ungefähr 50 cm lang und am offenen Ende auf 10 cm frei von Quecksilber ist, wird an diesem Ende erwärmt und ausgezogen, so daß eine nicht über 1 mm dicke und wenigstens 10 cm lange Kapillare entsteht, die in das 1 mm weite Messingrohr paßt. Der Teil der Glasröhre, der in die Messinghülle hineinkommen soll, wird mit einem Faden so umwickelt, daß sich das Rohr unter leichter Reibung in die Messinghülse hineinschieben läßt. Jetzt fertigt man

[1]) Ztschr. f. phys. Chem. 28. 629 (1899). [2]) A. a. O. S. 635.

einen 2 cm langen, in die Messinghülse passenden Zylinder aus Cailletetscher Pechmischung mit einem etwas über 1 mm weiten Lumen.

Dieser wird in die Messinghülse hineingebracht. Man nimmt nun die Glasröhre, führt ihre Kapillare durch den Pechzylinder hindurch in das Messingrohr hinein, bis der weitere Teil des Glasrohres auf dem Zylinder aufsitzt, und erwärmt die Hülse. Ist das Pech nun weich geworden, dann schiebt man das Glasrohr vorsichtig langsam weiter vor; dadurch tritt geschmolzenes Pech zwischen Glas und Messingkapillare hinauf. Auf diese Weise wird ein Druck in der Messinghülse ganz vermieden und außerdem der die Glasröhre austreibende Druck auf ein Minimum reduziert; er beträgt z. B. für 500 Atmosphären nur etwa 4 kg, weil der innere Durchmesser des Messingrohres 1 mm ist und die Druckfläche etwa 0,80 Quadratmillimeter.«

Zur Erzeugung der Temperaturen diente ein Paraffinölbad mit kräftiger Rührvorrichtung. Die Temperatur konnte beliebig langsam gesteigert werden. Die Bestimmung der Umwandlungspunkte erfolgte bei langsam steigender Temperatur in der Weise, daß nach Erreichung des Punktes bei gewöhnlichem Druck der Druck um 25 Atmosphären erhöht wurde. Dadurch geht die Umwandlung zurück, und man muß, um sie wieder eintreten zu sehen, die Temperatur um eine bestimmte Anzahl von Graden erhöhen. Diese Temperatur wurde notiert und dann der Druck um weitere 25 Atm. gesteigert, bis schließlich 300 Atmosphären erreicht waren. Es ergaben sich so für jeden Punkt 13 Bestimmungen unter verschiedenen Drucken.

Die Genauigkeit ist ziemlich groß, die verwendeten Manometer und Thermometer sind von Zeit zu Zeit mit Normalinstrumenten der Reichsanstalt verglichen worden.

Die Verflüssigungspunkte der beiden Azoxyverbindungen sind an und für sich schwer zu beobachten gewesen. Die Bestimmung ist aber durch den folgenden Umstand wesentlich erleichtert worden. »Gehen nämlich die fließenden Kristalle bei gewöhnlichem Druck in den festen Zustand über, so bilden sich darin feine Spalten, welche sich beim Druckgeben mit Quecksilber füllen. Läßt man die Temperatur unter Konstanthalten dieses Druckes langsam wachsen, so bemerkt man, daß in der Nähe des Schmelzpunktes sich das Quecksilber zu einzelnen Kügelchen zusammenzieht, und diese, wenn die Masse schmilzt, langsam nach unten fallen; so ist es möglich, einen bestimmten Punkt festzuhalten.«

Nur beim Cholesterylbenzoat hat sich diese Methode wegen der zähen Beschaffenheit dieser Masse nicht recht verwenden lassen.

Die Ergebnisse der Untersuchung sind in den folgenden Tabellen und Diagrammen zusammengestellt:

p-Azoxyanisol.
(Beobachter: Hulett).

Verflüssigungstemperaturen			Klärungstemperaturen		
Geschwindigkeit der Temperatur-steigerung	*P*	*T*	Geschwindigkeit der Temperatur-steigerung	*P*	*T*
	1 Atm.	118,30°		1 Atm.	135,9°
	25	119,00		25	137,1
	50	120,00	1° = 1 3/4 Min.	50	138,3
	75	120,80		75	139,5
1° = 3 Min.	100	121,50		100	140,8
	125	122,40		125	142,0
	150	123,20	1° = 2 Min.	150	143,2
	175	123,90		175	144,38
	200	124,70		200	145,58
	225	125,50		225	146,87
1° = 3 1/6 Min.	250	126,35	1° = 1 3/4 Min.	250	148,07
	275	127,15		275	149,26
	300	127,95		300	150,45

Glasrohr $\frac{3,50}{0,44}$ mm.
Mittlerer Beobachtungsfehler 0,058
$\frac{dt}{dp} = 0,0320 \pm 2$

Glasrohr $\frac{3,3}{0,6}$ mm.
Mittlerer Beobachtungsfehler 0,035
$\frac{dt}{dp} = 0,046 \pm 1$

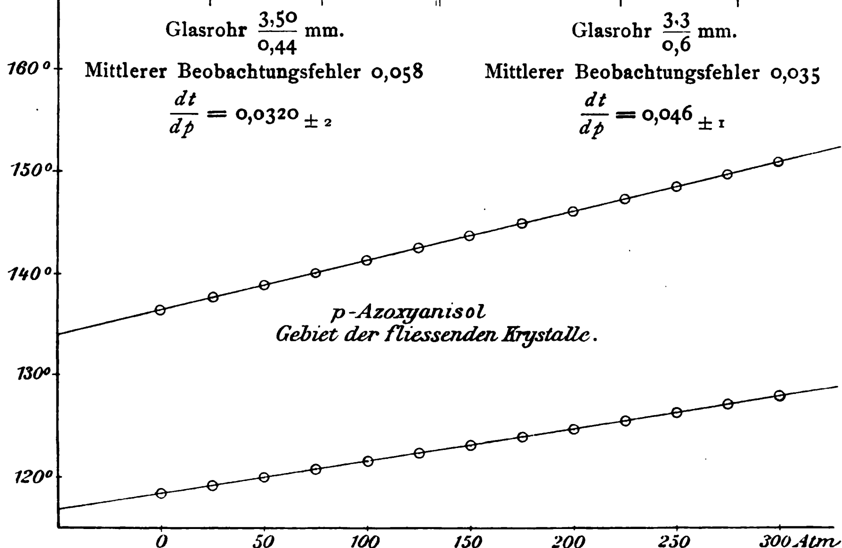


Fig. 15.

p-Azoxyphenetol. (Beobachter: Hulett).

Verflüssigungstemperaturen			Klärungstemperaturen		
Geschwindigkeit der Temperatursteigerung	P	T	Geschwindigkeit der Temperatursteigerung	P	T
	1 Atm.	138,50°		1 Atm.	168,1°
	25	139,30		25	169,2
	50	140,50		50	170,4
1° = 3½ Min.	75	141,30	1° = 2 Min.	75	171,6
	100	142,20		100	172,8
	125	143,10		125	174,0
	150	144,10		150	175,2
	175	144,98		175	176,4
	200	145,85		200	177,5
	225	146,85		225	178,7
1° = 3¼ Min.	250	147,75	1° = 1¾ Min.	250	179,9
	275	148,65		275	181,2
	300	149,65		300	182,3

Glasrohr $\frac{3,00}{0,55}$ mm.
Mittlerer Beobachtungsfehler 0,065
$\frac{dt}{dp} = 0,0370 \pm 2$

Glosrohr $\frac{2,60}{0,45}$ mm.
Mittlerer Beobachtungsfehler 0,04
$\frac{dt}{dp} = 0,0476 \pm 1,5$

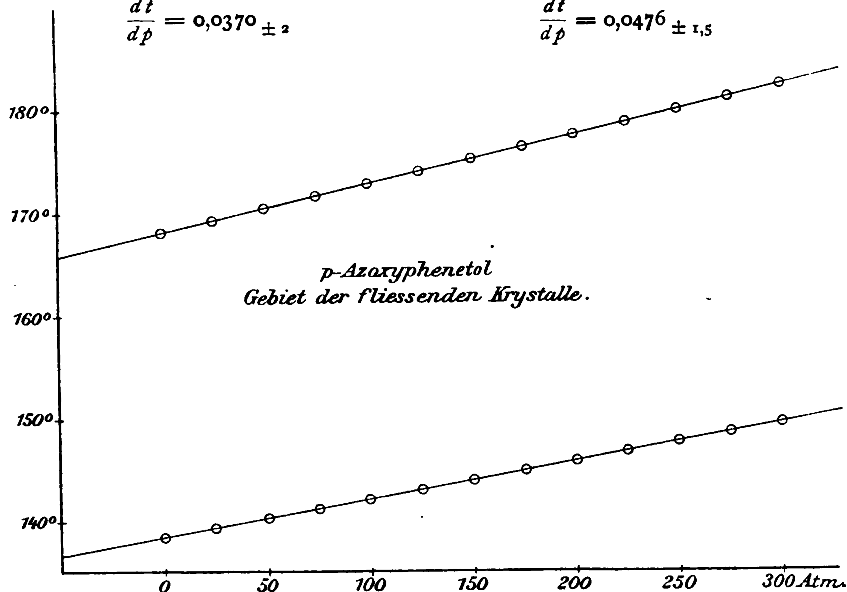


Fig. 16.

Cholesterylbenzoat. (Beobachter: Hulett.)

Verflüssigungstemperaturen		Klärungstemperaturen	
P	T	P	T
1 Atm.	146,0°	1 Atm.	178,5°
100	150	25	180,0
200	156	50	182,0
300	160	75	184,0
		100	185,9
		125	187,9
		150	189,8
		175	191,7
		200	193,5
		225	195,4
		250	197,2
		275	199,1
		300	201,0

Glasrohr $\frac{3,15}{0,46}$ mm

Mittl. Beobachtungsfehler 0,12

$\frac{dt}{dp} = 0,0760_{\pm 4}$.

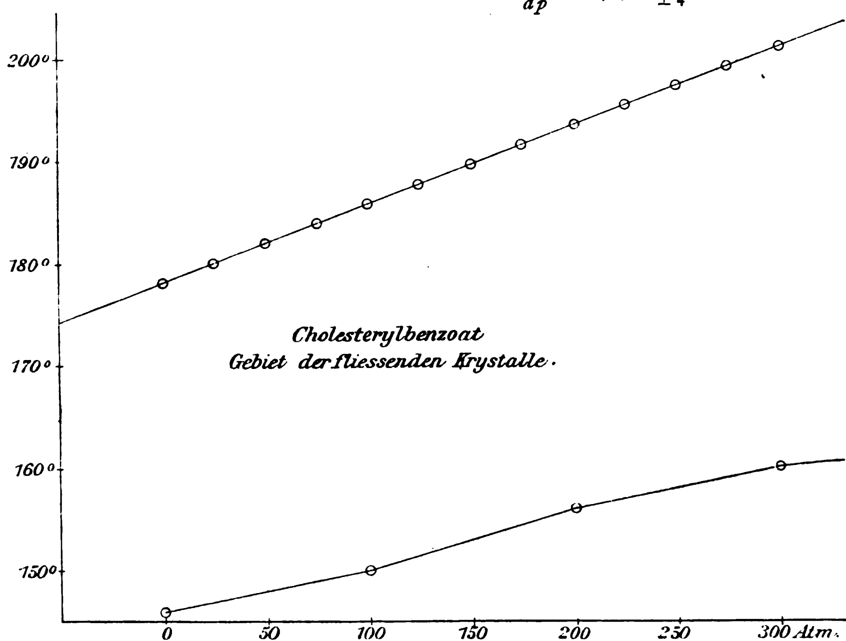


Fig. 17.

Bei der Betrachtung der Diagramme fällt sofort auf, daß die Verflüssigungspunkte sowohl wie die Klärungspunkte eine lineare Funktion des Druckes sind.

Es geht weiter aus der graphischen Darstellung hervor, daß mit Zunahme des Druckes das Beständigkeitsintervall der kristallinischen Flüssigkeiten durch Auseinanderrücken der beiden Umwandlungspunkte sich vergrößert. Es beträgt beim

	1 Atm.	300 Atm.
p-Azoxyanisol	17,6 Grade	22,5 Grade
p-Azoxyphenetol	29,6 »	32,6 »
Cholesterylbenzoat . . .	32,5 »	41 »

Eine Abnahme der Trübungsintensität mit steigendem Drucke war nicht zu bemerken. Aus den Versuchen geht hervor, daß der hypothetische kritische Punkt nur bei sehr hohen negativen Drucken zu erreichen sein würde, daß also die Ostwaldsche Vermutung sich nicht bestätigt hat. (Vgl. hierzu den Abschnitt über Kalorimetrische Messungen.)

Der Vollständigkeit halber geben wir auch die von Hulett ausgeführten analogen Messungen an Lösungen von Thymol in *p*-Azoxyanisol und *p*-Azoxyphenetol wieder:

Lösung von 0,0138 g Thymol in 1 g *p*-Azoxyanisol.

Verflüssigungstemperaturen			Klärungstemperaturen		
Geschwindigkeit der Temperatursteigerung	*P*	*T*	Geschwindigkeit der Temperatursteigerung	*P*	*T*
	1 Atm.	117,30°		1 Atm.	128,75°
	25	118,20		25	129,95
$1^0 = 4$ Min.	50	119,00		50	131,14
	75	119,80		75	132,24
	100	120,60		100	133,53
	125	121,40		125	134,73
$1^0 = 3^1/_2$ Min.	150	122,20		150	135,83
	175	123,09		175	136,92
	200	123,89		200	138,12
	225	124,68		225	139,31
$1^0 = 3$ Min.	250	125,67		250	140,6
	275	126,27		275	141,7
	300	127,17		300	142,95

Glasrohr $\frac{2{,}70}{0{,}66}$ mm — Glasrohr $\frac{3{,}0}{0{,}5}$ mm

Mittlerer Beobachtungsfehler 0,05 — Mittlerer Beobachtungsfehler 0,058

$\frac{dt}{dp} = 0{,}0320 \pm 2$ — $\frac{dt}{dp} = 0{,}0470 \pm 2$

Lösung von 0,0137 g Thymol in 1 g *p*-Azoxyphenetol.

Verflüssigungstemperaturen			Klärungstemperaturen		
Geschwindigkeit der Temperatursteigerung	*P*	*T*	Geschwindigkeit der Temperatursteigerung	*P*	*T*
	1 Atm.	136,50°		1 Atm.	163,1°
	25	137,35		25	164,2
	50	138,30		50	165,3
	75	139,39	1° = 2 $^1/_3$ Min.	75	166,4^5
1° = 2 $^1/_6$ Min.	100	140,39		100	167,6
	125	141,27		125	168,7
	150	142,28		150	169,8
	175	143,27		175	171,0
	200	144,37		200	172,1
1° = 2 Min.	225	145,36		225	173,2
	250	146,26	1° = 2 Min.	250	174,4
	275	147,15		275	175,4
	300	148,15		300	176,5

Glasrohr $\frac{3{,}3}{0{,}9}$ mm — Glasrohr $\frac{3{,}30}{0{,}60}$ mm

Mittlerer Beobachtungsfehler 0,066 — Mittlerer Beobachtungsfehler 0,035

$\frac{dt}{dp} = 0{,}0391_{\pm 2}$ — $\frac{dt}{dp} = 0{,}0450_{\pm 1}$

Der Einfluß fremder Zusätze auf die Klärungs- und Verflüssigungspunkte.

Depression des Klärungspunktes.

Es ist eine bekannte Tatsache, daß der Gefrierpunkt einer flüssigen Substanz durch Zusatz fremder Stoffe eine Erniedrigung erfährt, und daß die Größe dieser Depression von der Molekularkonzentration des gelösten Stoffes abhängig ist.

Wenn nun der Klärungspunkt ein völliges Analogon des Schmelzpunktes ist, so müssen sich auch bei ihm die gleichen Erscheinungen wieder zeigen. Diese Überlegung veranlaßte Schenck[1]), die Klärungspunkte verdünnter Lösungen von fremden Substanzen in *p*-Azoxyanisol zu studieren; die Untersuchungen ergaben ganz außerordentlich große Depressionen des Punktes. An diese Versuche haben

[1]) Ztschr. f. phys. Chem. 25. 348 (1898).

sich dann andere von Schenck[1]) und Schneider, von Auwers[2]) und Smith, von Hulett[3]), von De Kock[4]) und von Eichwald[5]) geschlossen, welche die Richtigkeit der ersten Resultate im wesentlichen bestätigt haben.

Es ist so ein ziemlich großes Material über diesen Gegenstand gesammelt worden, aus dem sich eine Reihe merkwürdiger Folgerungen ableiten lassen. Es wurde versucht, die Konstanten der molekularen Depression Δ zu ermitteln nicht nur für Lösungen in *p*-Azoxyanisol, sondern auch in *p*-Azoxyphenetol, in *p*-Methoxyzimtsäure, *p*-Azoxybenzoesäureäthylester und Cholesterylbenzoat. Hulett hat auch für höhere Drucke an Lösungen von Thymol in *p*-Azoxyanisol und *p*-Azoxyphenetol die Depressionen gemessen.

Die Bestimmungen von Δ wurden in einem Beckmannschen Gefrierpunktapparat ausgeführt, jedoch ein in Zehntelgrade geteiltes Thermometer mit kleiner Quecksilberkugel benutzt, da der Umfang der Skala eines Beckmannschen Thermometers bei der eminenten Größe der Depression sich als viel zu klein erwies. Als Heizbad diente ein Glyzerinbad, dessen Temperatur einige Grade unter dem Umwandlungspunkte gehalten wurde.

In dem Glasstiefel wurde eine abgewogene Menge *p*-Azoxyanisol einige Grade über den Umwandlungspunkt erhitzt, dann in den Apparat eingesetzt und langsam abgekühlt. An der Oberfläche der Flüssigkeit tritt die Bildung der trüben Modifikation zunächst ein, verschwindet aber beim Umrühren wieder. Man kühlt nun so lange ab, bis die Trübung beim Umrühren eben stehen bleibt, und beobachtet die Temperatur, der Stand des Quecksilbers bleibt einige Augenblicke konstant.

Nach Zufügung von Substanz wird das Verfahren wiederholt und der neue Umwandlungspunkt abgelesen. Die Berechnung der Depressionskonstante erfolgt wie bei der Schmelzpunktserniedrigung nach der Formel

$$\Delta = \frac{M \cdot L \cdot d}{m \cdot 100},$$

1) Ztschr. f. phys. Chem. 29. 553 (1899).
2) Ebenda. 32. 60 (1900).
3) Ebenda. 28. 640 (1898).
4) Ebenda. 48. 137f. (1904).
5) Dissertation. Marburg (1904).

wo M das bekannte Molekulargewicht der gelösten Substanz, m deren Gewicht

L das Gewicht des Lösungsmittels,

d die beobachtete Depression bedeutet.

Im folgenden sind nun die Beobachtungen zusammengestellt, die mit Hilfe von Substanzen, welche den allerverschiedensten Gruppen chemischer Verbindungen angehören, ausgeführt sind.

Lösungsmittel: *p*-Azoxyanisol.

(Beobachter: Schenck.)

L	m	d	Δ	Mittel
	Oxalsäurediäthylester, $C_6H_{10}O_4$.			$M = 146$.
9,28	0,0461	2,60	764,2	
	0,1070	5,82	754,1	745,9
	0,1501	7,97	719,1	
	Essigsäurebenzylester, $C_9H_{10}O_2$.			$M = 150$.
14,61	0,0992	3,38	746,7	
	0,1530	5,36	767,9	753,5
	0,2198	7,48	745,9	
	Diphenyl, $C_{12}H_{10}$.			$M = 154$.
15,47	0,0409	1,29	751,5	751,0
	0,1222	3,85	750,6	
	o-Dinitrobenzol, $C_6H_4N_2O_4$.			$M = 168$.
15,26	0,1052	3,05	743,2	
	0,1837	5,45	760,5	749,3
	0,2290	6,65	744,4	
	Thymol, $C_{10}H_{14}O$.			$M = 150$.
10,19	0,0215	1,04	739,1	
	0,0424	2,13	757,6	751,1
	0,0644	3,21	756,1	
	Karvakrol, $C_{10}H_{14}O$.			$M = 150$.
10,45	0,0368	1,80	766,9	766,3
	0,0739	3,61	765,8	
	Karvol, $C_{10}H_{14}O$.			$M = 150$.
9,80	0,0337	1,72	745,2	
	0,0662	3,31	734,8	734,4
	0,1143	5,74	738,2	

(Beobachter: Schenck und Schneider.)

L	*m*	*d*	*Δ*	
	Azobenzol, $C_{12}H_{10}N_2$.			$M = 182$.
12,29	0,0355	1,01	636,3	
	0,1012	3,01	664,5	
	0,1487	4,36	656,0	
	Azoxybenzol, $C_{12}H_{10}N_2O$.			$M = 198$.
14,00	0,1033	2,65	711,1	
	0,2383	5,76	670,0	
	0,5038	11,40	627,3	
	Benzylalkohol, C_7H_8O.			$M = 108$.
12,25	0,0840	3,89	612,5	
	0,1364	6,23	604,2	
	0,1888	8,58	601,0	
	Phtalsäurediäthylester, $C_{12}H_{14}O_4$.			$M = 222$.
9,34	0,0386	1,42	763,0	
	0,1012	4,02	823,7	
	0,1636	6,70	859,4	
	Benzylmethyläther, $C_8H_{10}O$.			$M = 132$.
14,08	0,0452	1,70	725,4	
	0,1122	4,07	694,7	
	0,1747	6,29	694,7	
	Chinolin, C_9H_7N.			$M = 129$.
14,40	0,1474	5,30	668,0	
	0,2050	7,15	647,8	
	0,4688	15,70	622,3	
	Dichlornaphtochinon, $C_{10}H_4Cl_2O_2$.			$M = 226,9$.
10,137	0,0176	0,56	731,9	
	0,0412	1,28	714,6	
	0,1045	3,16	695,5	
	Phenanthrenchinon, $C_{14}H_8O_2$.			$M = 208$.
10,912	0,0172	0,59	778,5	
	0,0512	1,60	709,3	
	0,1019	3,10	690,5	
	Naphtazarin, $C_{10}H_6O_4$.			$M = 190$.
10,029	2,0280	0,74	503,6	
	Dihydronaphtylenoxyd, $C_{10}H_6O_3$.			$M = 174$.
13,12	0,1346	4,10	679,4	
	0,2209	4,65	671,5	
	0,4701	14,05	666,6	

L	m	d	Δ	
	Salizylsäuremethylester, $C_8H_8O_2$.			$M = 152$.
10,65	0,0999	2,72	629,9	
	0,1503	5,65	608,4	
	0,1951	7,52	599,1	
	Resorcin, $C_6H_6O_2$.			$M = 110$.
9,743	0,0166	0,95	613,3	
	0,0414	2,40	621,3	
	Brenzkatechin, $C_6H_6O_2$.			$M = 110$.
9,852	0,0260	1,44	600,2	
	0,0558	3,11	604,0	
	Hydrochinon, $C_6H_6O_2$.			$M = 110$.
9,969	0,0513	2,79	596,4	
	Naphtoresorcin, $C_{10}H_{10}O_2$.			$M = 160$.
10,201	0,0230	1,05	745,0	
	0,0407	1,73	693,7	
	2-7-Dioxynaphtalin, $C_{10}H_{10}O_2$.			$M = 160$.
10,95	0,0164	0,58	619,6	
	o-Nitrophenol, $C_6H_5NO_3$.			$M = 139$.
14,096	0,0925	2,95	624,8	
	0,2182	6,75	606,1	
	0,4799	14,45	590,0	
	p-Nitrophenol, $C_6H_5NO_3$.			$M = 139$.
13,23	0,1050	3,30	577,9	
	0,2151	6,93	592,7	
	0,4773	15,17	584,5	

(Beobachter: Auwers.)

L	m	d	Δ	
	Naphtalin, $C_{10}H_8$.			$M = 128$.
8,0	0,0506	2,65	536	
	0,1054	6,05	588	560
	0,1633	8,85	555	
8,0	0,0409	1,95	488	
	0,0992	5,10	527	519
	0,1863	9,85	541	
	Thymol, $C_{10}H_{14}O$.			$M = 150$.
8,0	0,0406	2,30	680	
	0,0684	3,80	667	674
	0,1069	6,00	674	

L	*m*	*d*	Δ	
	p-Toluidin, C_7H_9N.			$M = 107$.
8,0	0,0555	3,45	532	
	0,0763	4,40	494	489
	0,0978	5,40	473	
	0,1245	6,65	457	
	Phenetol, $C_9H_{10}O$.			$M = 122$.
8,0	0,0184	0,90	477	
	0,0606	3,00	483	482
	0,0846	4,25	490	
	0,1076	5,25	476	
	Benzil, $C_{14}H_{10}O_2$.			$M = 210$.
8,0	0,0444	2,40	908	
	0,0999	5,20	874	884
	0,1381	7,15	870	
8,0	0,0505	2,45	815	
	0,1020	5,05	832	834
	0,1964	10,00	855	
	Salizylsäuremethylester, $C_8H_8O_3$.			$M = 152$.
8,0	0,0604	2,60	523	
	0,2276	11,65	622	
	0,4216	18,90	545	
8,0	0,0500	2,40	583	
	0,0798	3,70	564	
	0,1134	5,20	557	
	0,1404	6,40	554	
	p-Oxybenzoesäuremethylester, $C_8H_8O_3$.			$M = 152$.
8,0	0,0400	1,80	547	
	0,0686	3,10	549	
	0,1132	5,20	558	
	p-Nitrophenol, $C_6H_5NO_3$.			$M = 139$.
8,0	0,0329	1,65	558	
	0,0593	2,95	553	
	0,0874	4,40	560	
	0,1151	5,70	551	
	p-Oxybenzaldehyd, $C_7H_6O_2$.			$M = 122$
8,0	0,0275	1,50	532	
	0,0552	3,00	531	
	0,0798	4,40	538	

Lösungsmittel: *p*-Azoxyphenetol.
(Beobachter: Schenck u. Schneider.)

M	*L*	Benzophenon	*d*	*Δ*
182	3,8720 g	0,0075 g	0,77°	713
	»	0,0433	4,32	714

Lösungsmittel: *p*-Methoxyzimtsäure. (Beobachter: Eichwald.)

Benzophenon, $C_{13}H_{10}O$.

M	*L*	*m*	*d*	*Δ*
182	3,450	0,0724	4,6°	399
		0,0954	6,0	394
		0,1453	9,2	398
			Mittel	397

Lösungsmittel: *p*-Azoxybenzoesäureäthylester.
(Beobachter: Eichwald.)

Thymol, $C_{10}H_{14}O$.

M	*L*	*m*	*d*	*Δ*
150	5,665	0,0095	0,6°	537
		0,0532	3,4	543
		0,0782	5,2	561
		0,1163	7,4	541
			Mittel	545,5
		Benzophenon, $C_{13}H_{10}O$.		
182	6,447	0,0326	1,5°	539
		0,0538	2,5	545
		0,1291	6,0	545
			Mittel	543

Lösungsmittel: Cholesterylbenzoat.
(Beobachter: Schenck u. Schneider.)

L	Benzophenon	*d*	*Δ*
9,383 g	0,0252 g	1,70°	1151
	0,0730	4,90	1145
	0,1335	9,20	1176

Beobachtungen unter höheren Drucken (nach Hulett).

p-Azoxyanisol	Thymol	Druck	Depression	*Δ*
1,0	0,0138 g	1 Atm.	7,0°	761
1,0	0,0138	300 »	7,58°	823

p-Azoxyphenetol	Thymol	Druck	Depression	*Δ*
1,0	0,0137 g	1 Atm.	4,94°	541
1,0	0,0137	300 »	5,73	627

Wenn wir die Ergebnisse der am *p*-Azoxyanisol angestellten Messungen miteinander vergleichen, so zeigen alle übereinstimmend, daß die Depressionen weit größere sind, als man sie bei der Erstarrung fester Stoffe zu finden pflegt. Den Grund dieses eigenartigen Verhaltens kann man ebenfalls angeben; offenbar ist die Wärmetönung beim Übergang der kristallinischen Flüssigkeit in die isotrope eine kleine Größe, denn Depressionskonstante und Umwandlungswärme sind durch die van t'Hoffsche Formel

$$\varDelta = 0{,}02 \cdot \frac{T^2}{q},$$

wo T den Umwandlungspunkt in absoluten Temperaturen, q die Umwandlungswärme bedeutet, miteinander verknüpft. Große Depressionskonstanten entsprechen kleinen Umwandlungswärmen.

Die Werte von $\varDelta$, welche man bei der Auflösung der verschiedenen fremden Substanzen in *p*-Azoxyanisol beobachtet, zeigen nun aber untereinander so große Abweichungen, daß man sie unmöglich auf Versuchsfehler zurückführen kann. Sie bewegen sich bei den Versuchen von Schenck und Schneider zwischen den Grenzen 503,6 und 859,4, bei denen von Auwers zwischen 457 und 908. Die Bildung assoziierter Moleküle kann man nicht für die starken Verkleinerungen der Konstanten verantwortlich machen, denn sie finden sich häufig gerade bei solchen Substanzen, welche in allen Lösungsmitteln normale Molekulargewichte zeigen.

Auch zwischen den Beobachtungen von Schenck und von Auwers zeigen sich erhebliche Differenzen. Der Grund dafür kann nur in einer verschiedenen Art der Beobachtung liegen, denn die Auwersschen Werte sind durchgehends niedriger als die von Schenck, wie man an den von beiden untersuchten Stoffen sehen kann; vor allen Dingen ist es nicht gleichgültig, wie das verwendete Thermometer beschaffen ist, es sind nur solche brauchbar, welche den Temperaturänderungen schnell zu folgen vermögen. Schenck benutzte für seine Messungen eigens angefertigte, mit besonders kleiner Quecksilberkugel versehene Instrumente. Ein Thermometer mit großen Quecksilbermassen kühlt sich relativ langsam ab, man erhält so scheinbar zu kleine Depressionen, wie das bei den Auwersschen Beobachtungen der Fall ist. Vielleicht liegt hier die Ursache der Abweichungen. Es sei noch darauf hingewiesen, daß die von Hulett

an Lösungen von Thymol in *p*-Azoxyanisol gemessenen Depressionskonstanten aufs beste mit den Schenckschen Werten übereinstimmen.

Wodurch nun die Differenzen in den Beobachtungen der verschiedenen Forscher bedingt sein mögen, so viel steht fest, daß man das *p*-Azoxyanisol als Lösungsmittel für kryoskopische Zwecke nicht ohne weiteres brauchen kann. Wegen der großen Konstanten der molekularen Depression schien die Benutzung dieser Substanz sehr verlockend zu sein, die Größe der auftretenden Schwankungen macht jedoch eine direkte Verwendung der Beobachtungen für die Bestimmung des Molekulargewichtes der gelösten Stoffe unmöglich. Wie wir weiter unten sehen werden, lassen sich jedoch, wenigstens theoretisch, unter Zuhilfenahme weiterer Beobachtungsdaten Molekulargewichtsbestimmungen mit dem *p*-Azoxyanisol ausführen.

Der Grund für die großen Schwankungen der Depressionskonstanten bei Verwendung verschiedener gelöster Stoffe läßt sich nun angeben. Die Berechnung der Konstanten ist unter der Annahme gemacht worden, daß die flüssigen Kristalle beim Auftreten des Trübung sich im reinen Zustande aus der isotropen Schmelze abscheiden. Diese Voraussetzung trifft nicht zu, es geht vielmehr ein Teil des gelösten Stoffes in die kristallinische Flüssigkeit über. Hulett einerseits, Schenck anderseits haben darauf hingewiesen, daß eine Verteilung des gelösten Stoffes zwischen den beiden flüssigen Phasen eintritt, die natürlich für die verschiedenen Substanzen eine verschiedene sein wird.

Diese Vermutung läßt sich experimentell beweisen. Mit Hilfe der scheinbaren, aus der Beobachtung berechneten Depressionskonstanten kann man auf Grund der bereits erwähnten van t'Hoffschen Gleichung den Wert für die Wärmetönung ableiten. Wenn wir z. B. für die Konstante den von Schenck als Mittel einer ganzen Reihe von Beobachtungen angegebenen Wert der Konstanten 750,2 annehmen — andere Werte würden an dem schließlichen Resultat nichts wesentliches ändern —, so folgt die Umwandlungswärme bei der absoluten Temperatur des Klärungspunktes (273 + 134,1)

$$q = 0{,}02 \cdot \frac{407{,}1^2}{750{,}2} = 4{,}42 \text{ kal.}$$

Wie wir weiter unten sehen werden, stehen uns noch andere Methoden zur Bestimmung der Umwandlungswärme der isotropen in die anisotrope Flüssigkeit zu Gebote; die direkte kalorimetrische Messung einerseits, die indirekte Berechnung aus der Veränderung des Klärungspunktes durch Druck und der Differenz der spezifischen Volumina bei diesem Punkte mit Hilfe der Clausius-Thomsonschen Formel anderseits. Beide Methoden liefern Werte, welche sehr viel niedriger sind als der aus den kryoskopischen Daten berechnete, nämlich 0,68 kal. (Bühner) bzw. 0,71 kal. (Hulett).

Diese starken Abweichungen führen mit Notwendigkeit zu dem Schluß, daß die Voraussetzung, unter der allein die van t'Hoffsche Gleichung anwendbar ist, daß nämlich die flüssigen Kristalle sich im reinen Zustand aus den Lösungen abscheiden, falsch ist.

Es ist nun möglich, die wahre Depression des Klärungspunktes, d. h. die Depression, welche zu beobachten wäre, falls die flüssigen Kristalle sich im reinen Zustand aus der Lösung des fremden Stoffes abscheiden würden, zu berechnen. Es ist dazu notwendig, das Verteilungsverhältnis der gelösten Substanz zwischen der anisotropen und der isotropen Flüssigkeit zu kennen. Ein Verfahren zur Ermittelung dieses Verhältnisses ist von De Kock[1]) angegeben worden. Sein Gedankengang soll im folgenden, jedoch mit einigen Modifikationen, wiedergegeben werden.

De Kock überträgt eine von Rothmund[2]) aufgestellte Formel für die Depression des Umwandlungspunktes von festen Mischkristallen, bei dem ganz ähnliche Verhältnisse bestehen wie in unserem Falle, auf die Umwandlung einer isotropen Lösung in die anisotrope.

Wenn t den Klärungspunkt des reinen Lösungsmittels, t_1 den Punkt, bei welchem die Trübung der Lösung auftritt, c_1 die Konzentration des gelösten Stoffes (Anzahl der Moleküle in 100 Molekülen Lösungsmittel) in der isotropen Flüssigkeit, c_2 die Konzentration desselben in der kristallinischen Flüssigkeit, welche mit der isotropen im Gleichgewicht ist, bedeutet, so ist nach Rothmund

$$t_0 - t_1 = \frac{0{,}02 \cdot T^2}{m \cdot q} (c_1 - c_2)$$

[1]) Ztschr. f. phys. Chem. 48. 143 (1904). [2]) Ebenda 24. 705 (1898).

(T ist die absolute Temperatur des Klärungspunktes, q die Umwandlungswärme, m das Molekulargewicht des Lösungsmittels).

Daraus folgt die wahre molekulare Depression des Klärungspunktes

$$K = 0{,}02 \cdot \frac{T^2}{q} = m \cdot \frac{t_0 - t_1}{c_1 - c_2}.$$

Die Differenz $t_0 - t_1$ ist ohne weiteres aus der Beobachtung zu entnehmen, ebenso ist c_1 bekannt. Es ist also nur nötig, c_2 zu bestimmen.

Es tritt uns zunächst die Frage entgegen, ob das Molekulargewicht der gelösten Substanz in den beiden flüssigen Phasen das gleiche ist, oder ob vielleicht Assoziationen auftreten. Aus den Versuchen von Schenck, welcher beobachtete, daß die scheinbare Depressionskonstante für verschiedene Konzentrationen desselben gelösten Stoffes nahezu denselben Wert besitzt, läßt sich der Schluß ableiten, daß sein Molekulargewicht in beiden Zuständen identisch ist. Die Voraussetzung für die Gültigkeit der Rothmundschen Formel ist also gegeben.

Wir nehmen weiter an, daß c_2 stets kleiner ist als c_1. Kühlen wir die isotrope Flüssigkeit bis zum Beginn der Trübung ab, so lernen wir die Temperatur kennen, bei welcher Gleichgewicht zwischen der klaren Flüssigkeit von der Konzentration c_1 mit der trüben von der Konzentration c_2 im Gleichgewicht steht. Erniedrigen wir die Temperatur weiter, so erhalten wir schließlich eine homogene trübe Lösung von der Konzentration c_1, eine Auflösung der zugesetzten Substanz in der kristallinischen Flüssigkeit. Wenn wir diese vorsichtig erwärmen, so beginnt sie bei einer ganz bestimmten Temperatur, sich teilweise zu klären, sich in eine isotrope und anisotrope Schicht zu scheiden. Bei dieser Temperatur steht die homogene kristallinisch flüssige Lösung von der Konzentration c_1 mit einer isotropen von etwas höherer Konzentration im Gleichgewicht. Diese Klärungstemperatur liegt beträchtlich tiefer als die eben besprochene Trübungstemperatur, zwischen diesen beiden Temperaturgrenzen ist ein homogenes System von der Konzentration c_1 nicht existenzfähig, es spaltet sich stets in zwei Phasen, eine durchsichtige und eine trübflüssige, zwischen denen sich der gelöste Stoff nach Maßgabe seines Verteilungsverhältnisses verteilt.

Die obere Grenze dieses Intervalles läßt sich auch dadurch ermitteln, daß man das aus zwei Phasen bestehende System erwärmt und die Temperatur bestimmt, bei welcher die letzte Trübung verschwindet. Dieses Temperaturintervall, oder, wie sich De Kock ausdrückt, das Trajekt des Klarwerdens vergrößert sich mit Zunahme der Konzentration, wie aus den folgenden Tabellen hervorgeht, und zwar ist das Trajekt, wie namentlich Versuchsreihe 1) und 2) zeigen, der Konzentration c_1 angenähert proportional.

1) Hydrochinon in *p*-Azoxyanisol

c_1	Trajekt	d_1	d_2-d_1	$\frac{d_2-d_1}{c_1}$
0	135,0°	—	—	—
2,25	129,4—130,3	4,7?	0,9?	0,4
4,5	123,3—124,6	10,4	1,3	0,29
6,4	117,6—119,4	15,6	1,8	0,28
7,8	114,7—116,6	18,4	1,9	0,24
8,75	111,4—113,9	21,1	2,5	0,285

2) Hydrochinon in *p*-Methoxyzimtsäure

c_1	Trajekt	d_1	d_2-d_1	$\frac{d_2-d_1}{c_1}$
0	185,5	—	—	—
3,19	177,6—179,9	5,6	2,3	0,72
5,7	170,5—174,7	10,8	4,2	0,74

3) Benzophenon in *p*-Azoxyanisol

c_1	Trajekt	d_1	d_2-d_1	$\frac{d_2-d_1}{c_1}$
0	135,0	—	—	—
2	126,3—127,6	7,4	1,3	0,65
3,9	120,0—122,2	12,8	2,2	0,57
6	111,8—114,9	20,1	3,1	0,51

4) *p*-Azobenzoesäureäthylester in *p*-Azoxybenzoesäureäthylester

c_1	Trajekt	d_1	d_2-d_1	$\frac{d_2-d_1}{c_1}$
0	122,4	—	—	—
2	120,8—121,8	0,6	1,0	0,5
8	115 —120,2	2,2	5,2	0,65

In diesen Tabellen bedeutet c_1 die Konzentration des gelösten Stoffes in Molekularprozenten, d_1 die Depression des Trübungspunktes (obere Grenze des Intervalls), d_2 die Differenz zwischen dem Klärungspunkte der reinen Substanz und der unteren Grenze des Trajekts. d_2-d_1 ist der Umfang des Trajekts.

Die Konzentration c_2 kann man aus c_1, d_1 und der Größe des Trajekts berechnen, wie aus der Figur hervorgeht. Die Abhängigkeit der Grenzpunkte des Klärungstrajekts von der Konzentration läßt sich, wenn wir die Temperaturen als Ordinaten, die Konzentrationen als Abszissen verwenden, durch zwei divergierende Gerade, welche im Klärungspunkt der reinen Substanz auf der Ordinatenachse ihren Anfang haben, darstellen. Es seien dies die Geraden *TA* und *TB*.

Auf TA liegen alle oberen, auf TB alle unteren Grenztemperaturen des Intervalles. Es sei Punkt A der Trübungspunkt bei der Konzentration c_1, er liegt bei der Temperatur $T—d_1$. Die Abszisse von A schneidet die Gerade TB im Punkte B. Die zu diesem Punkte gehörige Konzentration ist c_2, die Konzentration der kristallinisch flüssigen Lösung, welche bei der Temperatur $T—d_1$ mit der klaren Lösung von der Konzentration c_1 im Gleichgewicht steht. Die Temperatur, bei welcher die kristallinisch flüssige Lösung von der Konzentration c_1 mit der isotropen Lösung im Gleichgewicht steht, ist $T—d_2$. Der dazugehörige Punkt C auf der Geraden TB ist die untere Grenze des Trajekts AC. Es ist $AC = d_2 — d_1$. Aus der Figur läßt sich sofort die einfache Beziehung ablesen

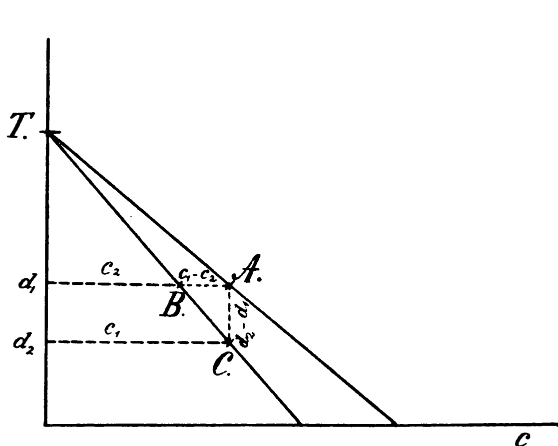


Fig. 18.

$$\frac{d_1}{c_2} = \frac{d_2}{c_1} \text{ oder } c_2 = c_1 \cdot \frac{d_1}{d_2},$$

daraus folgt

$$c_1 - c_2 = c_1 \frac{d_2 - d_1}{d_2}.$$

Setzen wir diesen Ausdruck in die Rothmundsche Formel (S. 69) ein, so erhalten wir die wahre Depressionskonstante

$$K = m \cdot \frac{t_0 - t_1}{c_1 - c_2},$$

$$= m \cdot \frac{d_1 \cdot d_2}{c_1 \cdot (d_2 - d_1)}.$$

Es it $t_0 - t_1$ nichts anderes als d_1; $d_2 = d_1 + (d_2 - d_1)$.

Wir sehen also, daß man die wahre Konstante aus leicht beobachtbaren Größen ohne weiteres ableiten kann.

Auf einem ganz ähnlichen Wege nun hat De Kock die Konstanten der wahren molekularen Depression des Klärungspunktes für das *p*-Azoxyanisol, die *p*-Methoxyzimtsäure und den *p*-Azoxybenzoesäureäthylester berechnet. Er fand folgende Resultate:

Lösungsmittel	gelöster Stoff	*K*
p-Azoxyanisol	Hydrochinon	4870
»	Benzophenon	4988
p-Methoxyzimtsäure	Hydrochinon	1205
p-Azoxybenzoesäureäthylester	*p*-Azobenzoesäureäthylester	201

Da jetzt die wirkliche Depressionskonstante und ihre Beziehungen zu der Erniedrigung des Trübungspunktes und zur Ausdehnung des Klärungstrajekts bekannt sind, so besteht die Hoffnung, das *p*-Azoxyanisol als Lösungsmittel für kryoskopische Zwecke verwendbar zu machen. Die eminente Größe seiner Konstanten läßt es für diesen Zweck geeignet erscheinen, und die Schwankungen in den Depressionen für die verschiedenen gelösten Substanzen werden jetzt, wo wir den Verteilungskoeffizienten bzw. die Größe des Temperaturtrajekts, welches damit eng zusammenhängt, berücksichtigen können, unschädlich.

Es ist eine sehr merkwürdige Erscheinung, daß die kristallinischen Flüssigkeiten ein so großes und so weitgehendes Lösungsvermögen für fremde Substanzen besitzen. Sie unterscheiden sich in dieser Beziehung von den festen kristallinischen Stoffen, bei denen die Fähigkeit, fremde Substanzen in fester Lösung aufzunehmen, wenn sie nicht gerade isomorph mit ihnen sind, eine sehr beschränkte ist.

Von Interesse ist es, einige Verteilungskoëffizienten, welche sich aus den De Kockschen Beobachtungen nach der oben abgeleiteten Beziehung

$$\frac{c_1}{c_2} = \frac{d_2}{d_1} = \frac{d_1 + (d_2 - d_1)}{d_1}$$

berechnen lassen, kennen zu lernen. Wir haben sie in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Verteilungsverhältnisse.

Lösungsmittel	gelöste Substanz	$\frac{c_1}{c_2}$
p-Azoxyanisol	Hydrochinon	1 : 0,89
»	Benzophenon	1 : 0,85
p-Methoxyzimtsäure	Hydrochinon	1 : 0,71
p-Azoxybenzoesäureäthylester	*p*-Azobenzoesäureäthylester	1 : 0,37 (0,30)

Depression des Verflüssigungspunktes.

Wir haben im letzten Abschnitt gesehen, daß die kristallinischen Flüssigkeiten ein beträchtliches Lösungsvermögen für fremde organische Substanzen besitzen. Da den festen Kristallen des *p*-Azoxyanisols und der übrigen flüssige Kristalle bildenden Stoffe diese Fähigkeit abgeht und sie sich rein aus der trübflüssigen Schmelze abscheiden, so muß man erwarten, daß der Erstarrungspunkt der anisotropen Flüssigkeiten durch fremde Zusätze in derselben Weise heruntergedrückt wird, wie der Erstarrungspunkt gewöhnlicher isotroper Schmelzflüsse. Diese Erwartung ist durch das Experiment bestätigt worden. Die Tatsache wurde zuerst aufgefunden von Hulett, des weiteren sind von Schenck und von De Kock Messungen gemacht worden, aus denen man die molekularen Depressionskonstanten für den Verflüssigungspunkt, den Übergang aus dem festen in den anisotrop flüssigen Zustand ableiten kann.

Die folgende Tabelle enthält eine Zusammenstellung der Messungen und ihrer Resultate.

Lösungsmittel	gelöste Substanz	beob. Depression d	Mol. Depression Δ	Beobachter
p-Azoxyanisol	Thymol			
1,0 g	0,0138 g	0,97[0]	105,4	Hulett
»	»	0,81[01] bei 300 Atm.	88 (300 Atm.)	»
	Benzophenon			
13,61 g	0,3620 g	1,6	109,5	Schenck
	0,5800	1,87	80,0	
	Hydrochinon			
1 Molgew.	0,0225 Molgew.	0,8	91,7	De Kock
	0,045 »	1,25	71,7	
	0,c64 »	1,8	72,6	
	0,078 »	2,4	79,3	
	0,0875 »	2,6	76,7	

Lösungsmittel	gelöste Substanz	beob. Depression d	Mol. Depression Δ	Beobachter
p-Azoxyphenetol	Thymol			
1,0 g	0,0137 g	2,1°	230	Hulett
»	»	1,46° bei 300 Atm.	160 (300 Atm.)	
p-Methoxyzimtsäure	Hydrochinon			
1 Molgew.	0,0319 Molgew.	0,9°	50,2	De Kock
	0,057 »	2,0°	62,4	

Die Ausführung dieser Bestimmungen erfolgt am besten im Beckmannschen Apparat, genau wie die Ermittelung der Gefrierpunktsdepressionen; die beim Festwerden auftretenden Wärmetönungen sind von derselben Größenordnung wie die bei den gewöhnlichen Gefrierprozessen; der Beginn der Erstarrung, welchem gewöhnlich eine kleine Unterkühlung voraufgeht, läßt sich infolgedessen bequem am Ansteigen des Thermometers erkennen.

Die vollständigen Erstarrungsdiagramme von Mischungen.

In dem vorigen Abschnitte haben wir das Verhalten verdünnter Lösungen fremder Substanzen in den Stoffen, welche zur Bildung anisotroper Flüssigkeiten befähigt sind, kennen gelernt. Beim Abkühlen einer solchen verdünnten Lösung, welche bei höheren Temperaturen völlig isotrop ist, beobachtet man zuerst das Auftreten einer Trübung, schließlich geht die gesamte Masse in eine homogene trübe Schmelze über, aus der sich bei noch tieferen Temperaturen feste Kristalle ausscheiden. Die Flüssigkeit, welche mit den festen Kristallen im Gleichgewicht steht, reichert sich allmählich bei fallender Temperatur mit der gelösten Substanz an, bis schließlich der eutektische Punkt erreicht ist, bei dem sowohl Lösungsmittel als gelöster Stoff sich fest abscheiden und das Erstarren ein totales wird.

Die Trübungs- und Erstarrungspunkte liegen um so tiefer, je konzentrierter die Lösung ist.

Die Reihenfolge der durchlaufenen Phasen, isotrop flüssige, anisotrop flüssige, feste, ist bei geringen Konzentrationen dieselbe wie

bei den reinen Lösungsmitteln; die flüssig kristallinische und die fest kristallinische stehen zueinander im Verhältnis der Enantiotropie. Der Trübungspunkt liegt stets höher als der Erstarrungspunkt; und es gibt sowohl für die eine als für die andere kristallinische Phase ein Temperaturintervall, innerhalb dessen sie die stabile ist.

Bei höheren Konzentrationen verändern sich diese Verhältnisse. Kühlt man dort die isotrope Schmelze ab und rührt dabei stark, so scheiden sich direkt feste Kristallflitter aus, bei weiterem Sinken der Temperatur wird schließlich die ganze Masse fest. Die Temperatur, bei welcher die Kristallausscheidung beginnt, wollen wir mit S' bezeichnen.

Vermeidet man jedoch das starke Rühren, so läßt sich die Flüssigkeit unter S' herabbringen, ohne daß Kristallisation eintritt. Die unterkühlte Schmelze trübt sich bei einer bestimmten Temperatur S, es tritt die kristallinisch flüssige Modifikation auf, welche aber jetzt labil ist. Rührt man kräftig oder wirft ein festes Kriställchen hinein, so wird die Abscheidung fester Kristalle eingeleitet, eine Wärmeentwicklung tritt auf, die ein Ansteigen des Thermometers bedingt. S liegt unterhalb S', beide unter dem Erstarrungspunkte P des reinen Lösungsmittels und der verdünnten Lösungen.

Dieses Verhalten fanden Schenck und Schneider[1]) bei Mischungen von *p*-Azoxyanisol mit Benzophenon. Die Versuchsergebnisse enthält die folgende Tabelle.

	p-Azoxyanisol	Benzophenon	S	P	S'	
1.	13,61 g	—	—	116,8	133,6	enantiotrop
2.	»	0,1470	—	—	128,4	
3.	»	0,3620	—	115,2	121,8	
4.	»	0,5800	—	114,93	115,05	
5.	»	0,6775	114,55	—	112,05	monotrop
6.	»	0,7288	113,95	—	110,90	
7.	»	0,8153	113,66	—	108,4	
8.	»	0,8750	113,36	—	—	
9.	»	1,4471	111,70	—	—	

Bei den Versuchen 8. und 9. ließ sich die isotrope Flüssigkeit nicht bis zum Trübungspunkt unterkühlen, sie erstarrte stets vorher.

Die graphische Darstellung (Fig. 19) gibt die Abhängigkeit der Punkte S und S' von der Temperatur wieder. Sie wird durch ge-

[1]) Ztschr. f. phys. Chem. 29. 549 (1899).

rade Linien zum Ausdruck gebracht, die sich in einem Punkte schneiden. In diesem Punkte besteht Gleichgewicht zwischen den festen Kristallen und den beiden Lösungen, der kristallinisch flüssigen und der isotrop flüssigen.

Oberhalb dieses Punktes stehen Trübungspunkt und Erstarrungspunkt in demselben Verhältnis zueinander wie Schmelzpunkt und Umwandlungspunkt enantiotrop dimorpher Stoffe. Unterhalb desselben ist ein Gleichgewicht zwischen festen Kristallen und der anisotropen Lösung nicht mehr möglich, wir beobachten nur Gleichgewichte zwischen anisotrop und isotrop flüssiger Lösung einerseits, zwischen festen Kristallen und isotropen Lösungen andererseits. Die ersteren sind labile Gleichgewichte. Die Übergangspunkte aus den beiden kristallinischen Phasen in die isotrope Flüssigkeit liegen hier genau so wie die beiden Schmelzpunkte monotrop dimorpher Stoffe, von denen der niedriger gelegene ebenfalls einem labilen Gleichgewicht entspricht.

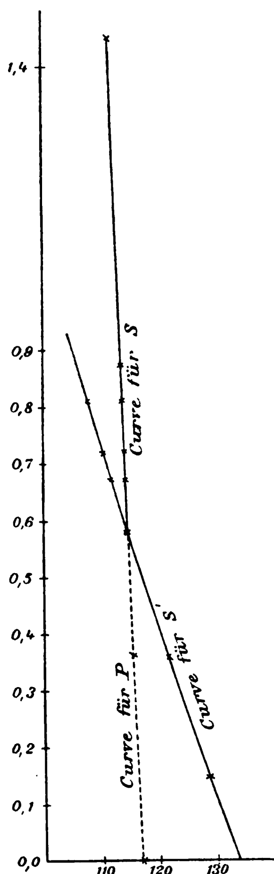


Fig. 19.

Diese Versuche sind geeignet, die Beziehungen zwischen enantiotrop dimorphen und monotrop dimorphen Stoffen zu erläutern. Wir haben oben (S. 45) gesehen, daß sich beide Arten von Dimorphie nur durch die Lage der Dampfdruckkurve der isotropen Flüssigkeit zu den Dampfdruckkurven der beiden kristallinischen Zustände voneinander unterscheiden. Im Falle der Enantiotropie schneidet die Flüssigkeitskurve die beiden andern oberhalb, im Falle der Monotropie unterhalb des Gleichgewichtspunktes der beiden kristallinischen Phasen.

Durch fremde Zusätze lassen sich nun die Dampfdruckkurven der isotropen und der anisotropen Flüssigkeit, welche, wie wir gesehen haben, beide zur Bildung von Lösungen mit fremden Stoffen

befähigt sind, nach bekannten Prinzipien nach unten verschieben, während die Kurve für die festen Kristalle ihre Lage beibehält. Die Größe der Verschiebung ist natürlich für die beiden flüssigen Phasen, zwischen denen der gelöste Stoff sich verteilt, verschieden groß, am größten voraussichtlich bei der isotropen Flüssigkeit. Dadurch werden natürlich auch die Schnittpunkte der Kurven, die Gleichgewichtspunkte verlegt. Mit steigender Konzentration geht sowohl der Trübungspunkt als der Erstarrungspunkt herunter, der erste sehr viel stärker als der zweite, so daß die Differenz zwischen den beiden Punkten sich mehr und mehr verkleinert, bis schließlich ein Zusammenfallen und bei noch höheren Konzentrationen ein Überholen stattfindet.

Dieses Verhalten war zu erwarten, man kann es ohne weiteres aus dem Diagramm Fig. 6 (S. 45) ablesen, wenn man sich die Kurven C und BB' beweglich denkt und sie nach unten verschiebt, und zwar Kurve C erheblich stärker als Kurve BB'.

Die Substanzen würden noch geeigneter sein, die Beziehungen zwischen enantiotrop und monotrop dimorphen Stoffen zu illustrieren, wenn sich die kristallinische Flüssigkeit im reinen Zustande aus der isotropen Schmelze beim Abkühlen ausscheiden würde. Da aber, wie wir oben gesehen haben, der gelöste Stoff sich zwischen der isotropen und der anisotropen Flüssigkeit verteilt, so stellt das Diagramm Fig. 19 die Verhältnisse nicht vollständig dar. Es existiert außer der Kurve, welche die Abhängigkeit des Trübungspunktes von der Konzentration darstellt, noch eine zweite Kurve für die Punkte, bei denen die Klärung der anisotropen Flüssigkeit bei steigender Temperatur stattfindet.

Wir haben diese beiden Linien bereits im vorigen Abschnitt kennen gelernt (S. 72 Fig. 18), sie schließen ein keilförmiges Gebiet ein, innerhalb dessen homogene Lösungen der Zusätze zu dem Lösungsmittel nicht existenzfähig sind. Ein flüssiges System, welches eine in das Gebiet gehörende Zusammensetzung besitzt, besteht stets aus zwei flüssigen Phasen, welche miteinander im Gleichgewicht stehen, einer klaren und einer trübflüssigen Lösung. Der Keil wird um so breiter, je höher die Konzentration wird.

Diese Verhältnisse sind von de Kock[1]) eingehend studiert worden. Er hat die vollständigen Erstarrungs- und Umwandlungsdiagramme auf-

[1]) Ztschr. f. phys. Chem. 48. 137 f. (1904).

genommen von folgenden Mischungen: *p*-Azoxyanisol mit Hydrochinon, *p*-Azoxyanisol mit Benzophenon, *p*-Methoxyzimtsäure mit Hydrochinon und Azobenzoesäureäthylester mit *p*-Azoxybenzoesäureäthylester.

Das Beobachtungsmaterial zu diesen Diagrammen ist in den folgenden Tabellen zusammengestellt.

Mol. Prozente	Temperaturtrajekt des Klarwerdens	Anfangs-erstarrungspunkt	Eutektischer Punkt
Hydrochinon in *p*-Azoxyanisol			
0	135,0	114°	—
2,25	129,4—130,3	113,2	—
4,5	123,3—124,6	112,75	105°
6,4	117,6—119,4	112,2	104
7,8	114,7—116,6	111,6	105
8,75	111,4—113,9	111,4	—
12	105,8	110,0	—
15	99,6	109,2	—
25,6	—	106,2	—
40	—	128,1	106,05
50,3	—	140,2	105,8
59,8	—	145,8	—
74,8	—	153,6	—
100	—	169	—

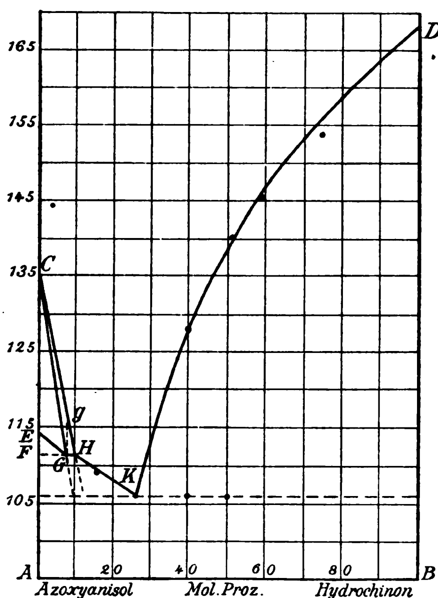


Fig. 20.

Mol. Prozente	Temperaturtrajekt des Klarwerdens	Anfangs-erstarrungspunkt	Eutektischer Punkt
Hydrochinon in *p*-Methoxyzimtsäure.			
0	185,5	170,6°	—
3,19	177,6—179,9	169,7	—
5,7	170,5—174,7	168,6	—
8	170,6	167,9	—
10	—	167,3	—
19,9	—	161,7	—
30	—	156,2	—
40	—	149,7	—
59,8	—	145,4	140,8
79,8	—	157,3	—
100	—	169,0	—

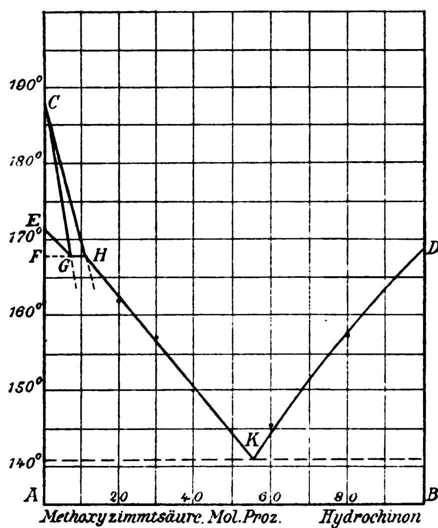


Fig. 21.

Mol. Prozente	Temperaturtrajekt des Klarwerdens	Anfangs-erstarrungspunkt	Eutektischer Punkt
Benzophenon in *p*-Azoxyanisol			
0	135°	114°	—
2	126,3—127,6	113,1	—
3,9	120 —122,2	112,4	—
6	111,8—114,9	111,8	—
7,8	109,2	111,7	—
10	—	110,4	—
20	—	107,2	—
40,2	—	95,4	—
59,8	—	83,1	—
80	—	62,4	42,0
90	—	46,8	42,2
100	—	47,7	—

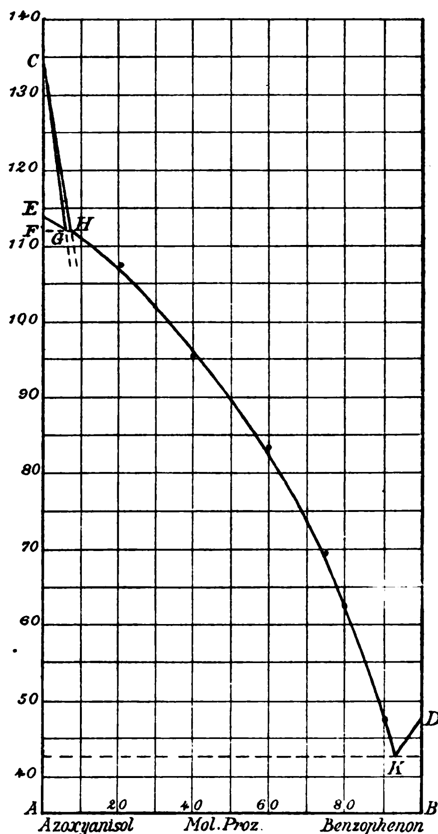


Fig. 22.

Mol. Prozente	Temperaturtrajekt des Klarwerdens	Anfangs-erstarrungspunkt	Eutektischer Punkt
p-Azobenzoesäureäthylester in *p*-Azoxybenzoesäureäthylester.			
0	122,4	114,2	
2	120,8—121,8	114,2	
8	115 —120,2	114,2	
12	118,6	114,4	
20	116,2	114,8	
30	—	114,6	
50	—	117,8	
89	—	139,0	
100	—	143,1	

In diesen Diagrammen geben die Linien *CG* und *CH* die Klärungs- bzw. die Trübungspunkte, die Grenzen des sogenannten Klärungstrajektes wieder, in ihrer Abhängigkeit von der Konzentration. Beide Linien laufen in *C*, dem Klärungspunkte des reinen Lösungsmittels, zusammen. Der Verflüssigungspunkt desselben ist *E*, von ihm geht die Kurve der Verflüssigungspunkte der Lösungen *EG* aus. *EG* und *CG* begrenzen das Gebiet, innerhalb dessen stabile kristallinisch flüssige Lösungen existenzfähig sind. Im labilen Zustande sind die anisotropen Lösungen, wie aus den Versuchen von Schenck und Schneider hervorgeht, auch unterhalb der Gleichgewichtspunkte der festen Kristalle mit der trüben Schmelze möglich. Das labile Existenzgebiet wird begrenzt durch die Linien *EG* und die Verlängerung von *CG*.

Diese labilen trüben Lösungen erfahren beim Übergang in den stabilen Zustand eine Spaltung, sie scheiden feste Kristalle aus, und daneben entsteht eine isotrope Lösung, welche aber konzentrierter ist als die ursprüngliche anisotrope. Die Abscheidung fester Kristalle bedingt eine Wärmeentbindung, welche sich durch Ansteigen des Thermometers bemerklich macht (vgl. Fig. 23).

Auf dem intermediären Auftreten labiler anisotroper Lösungen beruht nun auch eine Erscheinung, welche De Kock näher diskutiert, und die zunächst verblüffend erscheint. Bei der Abkühlung einer isotropen Lösung von 8,75 Molekularprozent Hydrochinon in *p*-Azoxyanisol beobachtete er zunächst das Auftreten einer Trübung; bei weiterer Erniedrigung der Temperatur wurde diese kristallinische

Flüssigkeit wieder klar unter Abscheidung einer geringen Menge fester Kristalle. Nach unsern eben gegebenen Auseinandersetzungen ist dieses Verhalten sofort verständlich, es bildet sich zunächst die kristallinische Flüssigkeit, welche beim Abkühlen in das labile Gebiet kommt und sich in das stabilere System, isotrope Flüssigkeit von etwas höherer Hydrochinonkonzentration und festes *p*-Azoxyanisol, umwandelt. Unter den angegebenen Versuchsbedingungen liefern 100 Teile kristallinische Flüssigkeit 13 Teile feste Kristalle und 87 Teile isotrope Flüssigkeit. Die Menge der letzteren wird um so geringer, je kleiner die Konzentration der Lösung ist. Daß bei diesem Umwandlungsvorgang Wärme in Freiheit gesetzt wird, läßt sich aus der nebenstehenden Abkühlungskurve ohne weiteres erkennen. Sie zeigt den Gang des Thermometers beim Abkühlen einer Lösung von 4,5 Molekularprozenten Hydrochinon in *p*-Azoxyanisol. Auch sie ist von De Kock aufgenommen worden. Man sieht deutlich die Temperaturzunahme zwischen 111 und 112,7°.

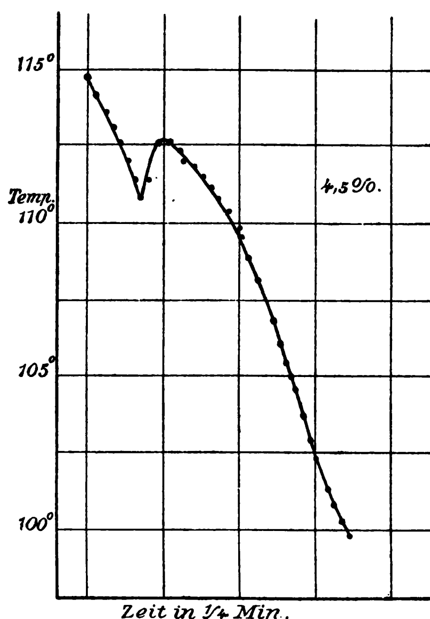


Fig. 23.

Die Linie *HK* der Schmelzdiagramme (Fig. 20—22) gibt die Punkte an, bei denen höher konzentrierte isotrope Lösungen feste Kristalle abzuscheiden beginnen. Sie endet in dem Punkte, in welchem neben dem Lösungsmittel auch der gelöste Stoff zur Ausscheidung gelangt, in dem eutektischen Punkte *K*. Steigert man die Konzentrationen noch weiter, so kristallisiert aus den Lösungen zuerst der gelöste Stoff aus, das geschieht für die verschiedenen möglichen Mischungsverhältnisse auf der Kurve *KD*, welche im Schmelzpunkt des reinen, als Zusatz dienenden Stoffes endet.

Die Kurven *CH*, *HK* und *KD* begrenzen das Gebiet, innerhalb dessen ungesättigte isotrope Lösungen existenzfähig sind. Unterkühlte Lösungen, welche an festem Lösungsmittel übersättigt sind, werden in der Zeichnung durch die Linie *HK* und die Verlängerung von *CH* über *H* hinaus zur Darstellung gebracht. Flüssige Mischungen, welche an gelöstem Stoff übersättigt sind, werden durch die Fläche rechts von *DK* wiedergegeben.

Wie sich das Bild bei verschiedenen Lösungsmitteln und bei verschiedener Lage der Schmelzpunkte der gelösten Stoffe gestaltet, wird durch die drei wiedergegebenen vollständigen Umwandlungsdiagramme gezeigt (Fig. 20—22).

Die Wärmetönungen beim Verflüssigungs- und beim Klärungspunkt.

Aus dem Umstande, daß fremde Zusätze zu dem isotropen wie zu dem anisotropen Schmelzfluß eine Erniedrigung des Aufklärungspunktes und des Verflüssigungspunktes hervorbringen, folgt mit Notwendigkeit, daß der Übergang aus dem festen in den anisotrop flüssigen und aus dem anisotrop flüssigen in den isotrop flüssigen unter Wärmeabsorption verläuft.

Für den Verflüssigungsvorgang ist der Nachweis sehr leicht zu erbringen. Die auftretenden Wärmemengen sind von derselben Größenordnung wie die gewöhnlichen Schmelzwärmen. Kühlt man eine anisotrope Flüssigkeit vorsichtig und allmählich ab und beobachtet den Gang der Temperatur in seiner Abhängigkeit von der Abkühlungszeit, so sieht man, daß die Temperatur, während sich feste Kristalle aus dem Schmelzfluß ausscheiden, ziemlich lange konstant bleibt. Von Amerio[1]) sind solche Versuche angestellt und das Abkühlungsdiagramm des *p*-Azoxyphenetols aufgenommen worden. Auch hieraus geht das Vorhandensein einer Wärmetönung beim Verflüssigungspunkt mit Sicherheit hervor.

Direkte Messungen der Verflüssigungswärme mit Hilfe des Eiskalorimeters sind von Schenck, Schneider und Bühner am *p*-Azoxyanisol und *p*-Azoxyanisolphenetol, von Amerio am *p*-Azoxyphenetol ausgeführt worden. Die Beobachtungsdaten, aus denen die

[1]) Nuovo Cimento (5) Vol. 2. November-Dezember 1901.

Werte berechnet sind, finden sich in dem Kapitel über die kalorimetrischen Messungen. Die Resultate selbst sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Diese Werte stimmen ziemlich gut mit denen überein, welche Hulett[1]) aus den kryoskopischen Daten mit Hilfe der van t'Hoffschen Formel erhielt. Er untersuchte die Depression der Erstarrungspunkte, welche Thymol in trübflüssigem *p*-Azoxyanisol und *p*-Azoxyphenetol verursachte. Er beschränkte seine Untersuchungen nicht auf den gewöhnlichen Druck, sondern beobachtete auch unter höheren Drucken bis zu 300 Atmosphären.

Verflüssigungswärmen in kal.

Substanz	Kalorimetrisch durch Eiskalorimeter	mit Hilfe der van t'Hoffschen Formel $q = 0{,}02 \cdot \frac{T^2}{\Delta}$	
		q (0 Atm.)	q (300 Atm.)
p-Azoxyanisol	29,84 (Schencku. Schneider) 29,30 (Bühner)	29 (Hulett)	36,5 (Hulett)
p-Azoxyanisolphenetol	16,91 (Bühner)	—	—
p-Azoxyphenetol	21 (Amerio)	14,7 (Hulett)	22,3 (Hulett)

Die Verflüssigungswärme ist also vom Druck in ziemlich starker Weise abhängig, die Druckkoeffizienten sind für *p*-Azoxyanisol und *p*-Azoxyphenetol nahe gleich, es beträgt

$$\frac{dq}{dp} = 0{,}025.$$

Die Umwandlungswärmen, welche beim Klärungspunkte auftreten, sind sehr viel kleiner als die Verflüssigungswärmen. Bei den Abkühlungsversuchen markiert sich infolgedessen der Klärungs- bzw. Trübungspunkt nicht; die Wärmetönung ist in den meisten Fällen viel zu klein, als daß man diesen Punkt durch eine Verzögerung im Thermometergange, durch längeres Verweilen des Thermometers

[1]) Ztschr. f. phys. Chem. 28. 645 u. 646 (1899).

auf einer konstanten Temperatur, konstatieren[1]) könnte. Nur in einigen Fällen zeigt das Thermometer das Vorhandensein einer Wärmetönung an. Der Nachweis gelingt, wie De Kock[2]) gezeigt hat, bei der *p*-Methoxyzimtsäure, an deren Abkühlungskurve (Ordinaten, Temperatur; Abszissen, Abkühlungsdauer) man deutlich eine Diskontinuität im Kurvenverlauf bei dem Trübungspunkte wahrnehmen kann.

Die direkte kalorimetrische Messung der beim Übergang aus dem kristallinisch flüssigen in den isotrop flüssigen Zustand auftretenden Wärmetönung ist in den meisten Fällen mit einigen Schwierigkeiten verknüpft. Die Werte dieser Umwandlungswärmen sind meist so klein, daß die unvermeidlichen Messungsfehler ihren Einfluß geltend machen müssen. Daher ist auf die Ergebnisse der kalorimetrischen Methode ein nicht allzu hoher Wert zu legen. Trotzdem stimmen sie mit den auf anderem Weg erhaltenen Werten ausgezeichnet überein.

---

[1]) Rotarski und Shemtschushny*) haben beim *p*-Azoxyanisol auch mit Hilfe eines selbst registrierenden Apparates, des Apparates von Kurnakoff, kein horizontales Stück in der Abkühlungskurve auffinden können. Beim *p*-Azoxyphenetol zeigten sich nur Andeutungen eines solchen. Sie schließen daraus, daß die Klärungs- bzw. Trübungstemperatur keine scharfe ist, und daß daher die trüben Schmelzen als Emulsionen aufzufassen seien. Dieser Schluß ist ein gänzlich verfehlter, denn erstens zeigt sich bei den Substanzen, deren Klärungswärme etwas höher ist, z. B. bei der *p*-Methoxyzimtsäure (vgl. Fig. 24), ein horizontales Stück, und zweitens ist beim *p*-Azoxyanisol das Auftreten eines solchen gar nicht zu erwarten. Die Klärungswärme beträgt nur 0,68 bis 0,7 kal., sie ist also nicht viel größer als die Wärmemengen, welche bei der Abkühlung um einen Grad abgegeben werden. Die spezifischen Wärmen des *p*-Azoxyanisols in der anisotropen und in der isotropen Flüssigkeit sind 0,529 bzw. 0,531. Es wird sehr von der Geschwindigkeit der Abkühlung und von der Empfindlichkeit der Pyrometer abhängen, ob die Differenzen in den abgegebenen Wärmemengen sich überhaupt im Diagramm bemerkbar machen. Sie werden um so mehr verschwimmen, je langsamer die Abkühlung erfolgt.

Das zeigen nun auch die Versuche beim *p*-Azoxyphenetol; hier ist die Klärungswärme größer als beim *p*-Azoxyanisol, nämlich 1,7 kal. Die Verhältnisse liegen also etwas günstiger als beim *p*-Azoxyanisol. Es steht damit im besten Einklange, daß hier beim schnellen Abkühlen Andeutungen für ein kurzes Konstantbleiben der Temperatur auftreten. Bei langsamer Abkühlung dagegen ist nichts zu sehen.

Die Erscheinungen sind sämtlich eine Folge der geringen Wärmetönung, zugunsten der Tammannschen Emulsionshypothese kann man sie aber unmöglich geltend machen.

[2]) Ztschr. f. phys. Chem. 48. 169 (1904).

---

*) Russische physikalisch-chemische Gesellschaft zu St. Petersburg; Sitzung der chem. Abteilung vom 7./20. Okt. 1904. Referat Chemikerzeitung 28. 1108 (1904).

Schenck und Schneider[1], neuerdings Bühner[2]) haben die Umwandlungswärme des *p*-Azoxyanisols und des *p*-Azoxyanisolphenetols mit Hilfe des Eiskalorimeters ermittelt. Namentlich die Untersuchungen des letzteren sind mit besonderer Sorgfalt und allerreinsten Materialien ausgeführt worden. Ihre Ergebnisse finden sich in der Tabelle (vgl. nächste Seite).

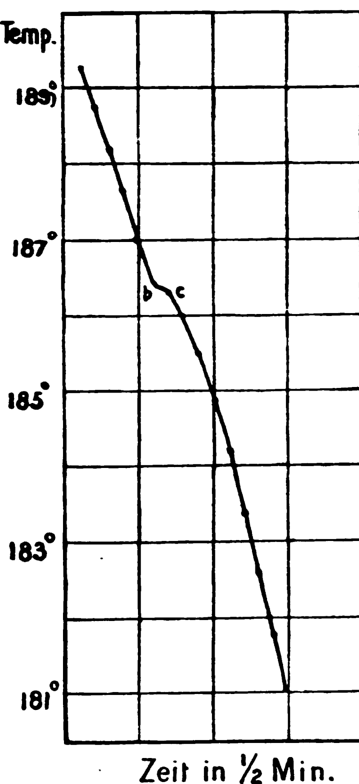


Fig. 24.

Amerio[3]) hat die Größe für das *p*-Azoxyphenetol bestimmt.

Man hat weiter in indirekter Weise Bestimmungen der Wärmetönung vorgenommen. Es gelangten zwei verschiedene Methoden zur Verwendung. De Kock[4]) berechnete die Umwandlungswärme aus der wahren[5]) molekularen Depressionskonstanten, deren Bestimmung oben angegeben wurde, mit Hilfe der van t'Hoffschen Formel

$$q = 0.02\,\frac{T^2}{\Delta},$$

wo T die absolute Temperatur des Klärungspunktes, Δ die wahre Depression bedeutet.

Eine zweite Möglichkeit, die Wärmetönung zu berechnen, gewährt die Thomson-Clausiussche Gleichung, welche die Beziehung zwischen der absoluten Temperatur des Umwandlungspunktes, der

[1]) a. a. O.

[2]) noch nicht publiziert. Die Versuchsausführung und die Beobachtungsdaten vgl. den Abschnitt über die kalorimetrischen Messungen.

[3]) a. a. O.

[4]) a. a. O.

[5]) Die direkt beobachtete Depression ist natürlich hierzu nicht zu brauchen, da die flüssigen Kristalle sich nicht rein aus der Lösung abscheiden, sondern eine Verteilung des gelösten Stoffes zwischen den beiden flüssigen Phasen stattfindet. Die wahre Depressionskonstante nimmt auf diesen Umstand Rücksicht. Vgl. hierzu S. 72.

Volumveränderung bei der Umwandlung, der Änderung des Umwandlungspunktes durch Druck und der Umwandlungswärme angibt.

$$\frac{dt}{dp} = \frac{T \cdot (v_1 - v)}{q \cdot E}; \qquad q = \frac{T \cdot (v_1 - v)}{\frac{dt}{dp} \cdot E}.$$

(E bedeutet das mechanische Wärmeäquivalent).

Diesen Weg hat Hulett beschritten, für die Berechnung verwendete er seine Bestimmungen der Druckkoeffizienten der Klärungspunkte und die Schenckschen Messungen über die Dichteänderung beim Übergang aus dem trüben in den klaren Schmelzfluß.

Die Werte der nach den verschiedenen Methoden ermittelten Wärmetönungen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Umwandlungswärmen in kal.

Substanz	Eis-kalorimeter	kryoskopisch	nach Thomson-Clausius
p-Azoxyanisol	0,68 (Bühner)	0,68 (De Kock)	0,71 (Hulett)
p-Azoxyphenetol	1,6 (Amerio)	—	1,7 (Hulett)
p-Azoxyanisolphenetol . . .	1,07 (Bühner)	—	—
p-Methoxyzimtsäure	—	3,5 (De Kock)	—
p-Azoxybenzoesäureäthylester .	—	15,6 (De Kock)	—
Cholesterylbenzoat	—	—	0,32 (Hulett)

Wir sehen, daß die nach den verschiedenen Methoden ermittelten Werte untereinander gut übereinstimmen, so daß man die Resultate als richtig ansehen darf. Die Wärmetönungen sind danach sehr klein, jedenfalls sehr viel kleiner als die Wärmemengen, welche man beim Schmelzen fester Stoffe aufzuwenden hat. Die Energieunterschiede der beiden flüssigen Zustände sind also geringe. Am größten sind sie beim *p*-Azoxybenzoesäureäthylester, sie erreichen dort den Wert mancher Schmelzwärmen. Es erklärt sich das abweichende

Verhalten daraus, daß die flüssigen Kristalle dieses Stoffes eine ziemlich erhebliche Zähigkeit aufweisen und sich in ihrem gesamten Verhalten dem der festen Kristalle nähern.

Die gute Übereinstimmung der mit Hilfe der Sätze der Thermodynamik aus andern physikalischen Daten berechneten Werte mit den kalorimetrisch gefundenen ist der schlagendste Beweis dafür, daß die trüben Schmelzen wirklich homogene Phasen und keine Emulsionen sind.

Isomorphe Mischungen flüssiger Kristalle.

Die Mischungen zweier Stoffe, welche beide die Fähigkeit besitzen, kristallinische Flüssigkeiten zu bilden, unterscheiden sich in einer ganzen Reihe von Punkten von den bereits besprochenen Mischungen einer dieser Substanzen mit einer andern, der diese Eigenschaft abgeht.

Während die trüben Schmelzen mit den meisten Stoffen nur in beschränktem Umfange mischbar sind, mischen sie sich untereinander meist in allen Verhältnissen. Sie ähneln in dieser Beziehung den Mischungen isomorpher fester Stoffe. Wir wollen sie deshalb als isomorphe Mischungen flüssiger Kristalle bezeichnen.

Sie zeigen in der Tat mit festen isomorphen Kristallen in einer ganzen Reihe von Punkten eine sehr weitgehende Übereinstimmung. Die Untersuchungen F. W. Küsters über die Schmelzpunkte isomorpher Mischungen fester Kristalle hatten das folgende Resultat geliefert:

»Der Schmelzpunkt eines isomorphen Gemisches ist nach der Mischungsregel berechenbar aus den Schmelzpunkten der Komponenten. Auf solche Gemische oder Lösungen findet der allgemeine Satz über den Erstarrungspunkt von Lösungen keine Anwendung, weil die Voraussetzung für die Giltigkeit des letzteren Satzes, die Ausscheidung reinen Lösungsmittels, nicht zutrifft.«

Der Klärungspunkt eines flüssig isomorphen Gemisches ist das Analogon zum Schmelzpunkt bei dem festen. In einigen Fällen läßt er sich ebenfalls aus den Klärungspunkten der Komponenten nach der Mischungsregel ermitteln. Es seien t und t_1 die Klärungs-

temperaturen, n die Molekülanzahl der einen, n_1 die der andern Komponente, so ist der Klärungspunkt der Mischung

$$T = \frac{n \cdot t + n_1 t_1}{n + n_1}.$$

Eine ziemlich gute Übereinstimmung zwischen Berechnung und Beobachtung ist bei der Mischung *p*-Azoxyanisol—*p*-Azoxyphenetol vorhanden.

1. *p*-Azoxyanisol und *p*-Azoxyphenetol.

(Beobachter: Schenck).

p-Azoxyanisol	*p*-Azoxyphenetol	Anzahl der Mol. von *p*-Azoxyphenetol auf 100 Mol. *p*-Azoxyanisol	Trübungspunkt beob.	Trübungspunkt ber.	Differenz
13,87 g	0,0000	0,000	134,10	—	—
»	0,1550	1,008	134,31	134,42	— 0,11
»	0,3266	2,123	134,54	134,75	— 0,21
»	0,4236	2,754	134,70	134,93	— 0,23
»	0,7314	4,754	135,15	135,20	— 0,05

Wir beobachten hier die Tatsache, daß durch den Zusatz des *p*-Azoxyphenetols nicht wie sonst eine Erniedrigung, sondern eine Erhöhung des Klärungspunktes herbeigeführt wird. Dasselbe Verhalten findet sich auch bei den Auflösungen von *p*-Azoxyanisol in *p*-Azoxybenzoesäureäthylester und von Cholesterylbenzoat in *p*-Azoxyanisol wieder.

2. *p*-Azoxybenzoesäureester und *p*-Azoxyanisol.

(Beobachter: Eichwald).

Ester	*p*-Azoxyanisol	Trübungspunkt
4,349	0,0000	120,6°
	0,0371	120,7
	0,1067	119,6
	0,4452	116,1

3. Cholesterylbenzoat und *p*-Azoxyanisol.
(Beobachter: Schenck).

p-Azoxyanisol	Cholesteryl-benzoat	Trübungspunkt	
15,76 g	0,0000	133,20	offenbar etwas verunreinigt.
»	0,0494	133,35	
»	0,1929	133,40	
»	0,3159	133,50	

Der Mischungsregel folgen die Klärungspunkte der beiden Gemische 2. und 3. nicht, aber trotz alledem muß die Mischbarkeit der kristallinisch flüssigen Phasen eine sehr weitgehende sein. Bei andern Mischungen wieder, z. B. bei der Auflösung von *p*-Methoxyzimtsäure in *p*-Azoxyanisol und in *p*-Azoxybenzoesäureäthylester, bewirkt der Zusatz mit dem höheren Klärungspunkt keine Erhöhung, sondern eine Erniedrigung, die aber viel geringer ist als die durch gewöhnliche isotrope Zusätze bewirkte.

4. *p*-Azoxyanisol und *p*-Methoxyzimtsäure[1].
(Beobachter: Eichwald).

p-Azoxyanisol	Methoxyzimt-säure	*d*	Δ
5,059	0,0201	0,9°	380
	0,0679	2,4	300
	0,1263	3,4	229
	0,1719	3,7	183
	0,3195	3,8	101

5. *p*-Azoxybenzoesäureester und *p*-Methoxyzimtsäure.
(Beobachter: Eichwald).

Ester	Säure	*d*	Δ
5,026	0,1024	3,6°	297
	0,1808	6,5	303

Die sonst beobachtete durchschnittliche molekulare Depression des Trübungspunktes beim *p*-Azoxyanisol beträgt 750°, beim *p*-Azoxybenzoesäureäthylester 545°.

[1]) Vgl. auch S. 95.

Die Beobachtungen zeigen, daß die Mischbarkeit der kristallinisch flüssigen Phasen der verschiedenen Stoffe eine sehr große ist. Ob sie bei allen Kombinationen eine vollständige ist, muß vorderhand noch dahingestellt bleiben, bis ein größeres Beobachtungsmaterial und die Aufnahme der vollständigen Schmelz- und Umwandlungsdiagramme vorliegt. Sicher vorhanden ist sie bei dem System *p*-Azoxyanisol—*p*-Azoxyphenetol, wie die Gültigkeit der Mischungsregel beweist; sie war hier wegen der nahen Beziehungen, in der die Komponenten zueinander stehen, zu erwarten.

Auf eine nicht ganz vollständige, wenn auch sehr weitgehende gegenseitige Löslichkeit der anisotropen flüssigen Phasen bei den Systemen *p*-Azoxyphenetol—Cholesterylbenzoat, *p*-Azoxyphenetol—*p*-Äthoxybenzaldazin oder Kondensationsprodukte Benzidin mit Benzaldehyd und *p*-Toluylaldehyd, bei der durch Alkannatinktur gefärbten Mischung von *p*-Methoxyzimtsäure—Cholesterylbenzoat, weist das eigenartige mikroskopische Bild hin, welches Tropfen dieser kristallinisch flüssigen Mischungen nach Lehmanns Untersuchungen gewähren. Sie bilden flüssige Schichtkristalle von ganz eigenartiger Struktur, die sich am besten durch die Annahme zweiphasiger Gebilde erklärt.

Die Erstarrungserscheinungen isomorpher flüssiger Gemische werden im wesentlichen davon abhängen, ob auch die festen Stoffe zur Bildung isomorpher Mischkristalle befähigt sind oder nicht. Beide Fälle kommen vor, so zeigen z. B. das *p*-Azoxyanisol und das *p*-Azoxyphenetol Mischbarkeit im festen Zustande mit dem *p*-Azoxyanisolphenetol. Der Verflüssigungspunkt des letzteren steigt mit zunehmendem Gehalt des *p*-Azoxyphenetols.

Merkwürdigerweise zeigen dagegen die beiden homologen Verbindungen *p*-Azoxyanisol und *p*-Azoxyphenetol keine oder nur sehr geringe Mischbarkeit im festen Zustande. An diesem System sind die Erstarrungserscheinungen von Schenck und Schneider[1]) näher untersucht worden, und die Resultate sind geeignet, auch über die Natur der festen isomorphen Mischungen einiges Licht zu verbreiten.

Über die isomorphen Mischungen bestehen zurzeit verschiedene

[1]) Ztschr. f. phys. Chem. 29. 551 (1899).

Auffassungen. Van 'tHoff[1]) betrachtet sie als Mischungen, für welche die Lösungsgesetze Gültigkeit haben, Bodländer kommt in einer Kritik[2]) des gesamten Materials, welches über diese Frage vorliegt, zu dem Schlusse, daß die Betrachtung der isomorphen Mischungen als Lösungen unzulässig sei.

Für das flüssig isomorphe Kristallgemisch *p*-Azoxyanisol—*p*-Azoxyphenetol läßt sich nun der Beweis erbringen, daß die Lösungsgesetze Gültigkeit haben. Da wir annehmen, daß sich flüssige Kristalle von den festen nur durch den Grad der Zähigkeit unterscheiden, so scheint es uns durchaus statthaft zu sein, die Gültigkeit der Lösungsgesetze auch bei festen isomorphen Mischungen anzunehmen.

Im festen Zustand haben *p*-Azoxyanisol und *p*-Azoxyphenetol verschiedene Kristallform, eine Bildung fester isomorpher Mischkristalle findet daher kaum statt. Beim Erstarren des flüssigen isomorphen Kristallgemisches scheidet sich reines Lösungsmittel, reines *p*-Azoxyanisol, aus, es ist eine osmotische Arbeit zu leisten, die Folge ist eine Depression des Erstarrungspunktes gegenüber dem Erstarrungspunkte des reinen Lösungsmittels.

Haben die Gesetze der verdünnten Lösungen Gültigkeit, so muß diese Depression der Konzentration an *p*-Azoxyphenetol proportional sein. Bezeichnen wir mit c die Menge des *p*-Azoxyphenetols, welche in einer konstanten Menge *p*-Azoxyanisol aufgelöst wird, mit d die Depression, so muß $\frac{d}{c}$ konstant sein.

Die Versuchsergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

	p-Azoxyanisol	*p*-Azoxyphenetol $= c$	d	$\frac{d}{c}$
1.	8,34 g	0,1490	0,48°	3,22
2.	»	0,2747	1,08	3,93
3.	»	0,4375	1,78	4,07
4.	»	0,6106	2,52	4,13

Die Quotienten stimmen, abgesehen von Versuch 1, wo wahrscheinlich eine kleine gegenseitige Auflösung im festen Zustand sich bemerkbar macht, annähernd überein.

[1]) Ztschr. f. phys. Chem. 5. 323 (1890).

[2]) Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geologie und Paläontologie, Beilage 12.

Machen wir die Voraussetzung, die weiter unten einer Prüfung unterzogen werden soll, daß das Molekulargewicht des *p*-Azoxyphenetols in der Mischung das der chemischen Formel entsprechende ist, so können wir aus der beobachteten Depression die Konstante der molekularen Depression in 100 g Lösungsmittel berechnen. Legen wir der Berechnung die Versuche 3 und 4 zugrunde, so ergibt sich die Konstante $\Delta = 97{,}4^{\circ}$.

Hieraus folgt die Wärmetönung, die Erstarrungswärme

$$w = 0{,}02 \cdot \frac{T^2}{\Delta} = 31{,}2 \text{ kal.}$$

Die absolute Erstarrungstemperatur ist $T = 389{,}8$.

Hulett[1]) hat eine Lösung von Thymol — einem Stoff, bei welchem die Bildung fester isomorpher Mischkristalle als ausgeschlossen zu betrachten ist — in dem flüssig kristallinischen *p*-Azoxyanisol untersucht und die Depression des Erstarrungspunktes beobachtet. Aus seinen Versuchen berechnet er die Erstarrungswärme bei Atmosphärendruck zu 29 kal. Es stimmen also die beiden Lösungen bezüglich ihrer Depressionen angenähert überein.

Die Annahme bezüglich der Einfachheit des Molekulargewichtes der aufgelösten Substanzen bedarf noch einer Prüfung. Sie läßt sich am besten so anstellen, daß man die aus den kryoskopischen Daten berechneten Erstarrungswärmen mit Hilfe des Eiskalorimeters kontrolliert. Schenck und Schneider fanden kalorimetrisch 29,84 kal.

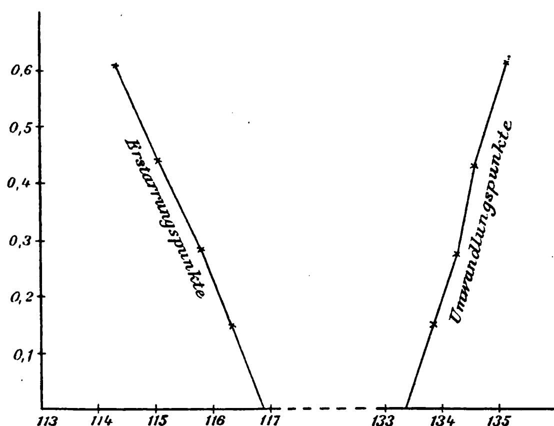


Fig. 25.

Wir sehen, daß dieser kalorimetrisch gefundene Wert mit dem Hulettschen recht gut übereinstimmt. Er ist etwas kleiner als der aus der Erniedrigung des Erstarrungspunktes der isomorphen

[1]) a. a. O. vgl. S. 85.

Mischung berechnete Wert, die Differenz beträgt 1,4 kal., das scheint darauf hinzudeuten, daß eine geringe Löslichkeit von *p*-Azoxyphenetol in *p*-Azoxyanisol vorhanden ist. Es geht aber mit großer Wahrscheinlichkeit aus dem Verhalten des untersuchten isomorphen Gemisches hervor, daß isomorphe Mischungen flüssiger Kristalle als Lösungen betrachtet werden müssen.

Fig. 25 zeigt die Abhängigkeit der Erstarrungs- und der Umwandlungsprodukte von der Zusammensetzung des Gemisches. Es geht aus dem Diagramm hervor, daß das Temperaturgebiet, innerhalb dessen das Gemisch in der Form flüssiger Kristalle besteht, mit der Konzentration an *p*-Azoxyphenetol zunimmt.

Ein vollständiges Diagramm der Umwandlungs- und Erstarrungserscheinungen hat De Kock von dem System *p*-Azoxyanisol —*p*-Methoxyzimtsäure aufgenommen (Fig. 26). Es unterscheidet sich wesentlich von den in dem früheren Abschnitt gegebenen Diagrammen. Die Beobachtungsdaten, welche zur Konstruktion der graphischen Darstellung gedient haben und mit Hilfe eines van Eykschen Schmelzapparates bestimmt sind, sind in der folgenden Tabelle enthalten.

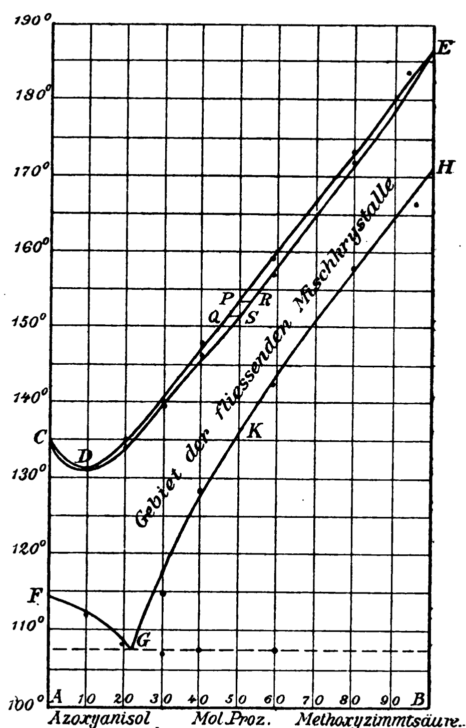


Fig. 26.

Mol. °/₀ *p*-Methoxyzimtsäure	Temperaturtrajekt des Klarwerdens	Beginn der Erstarrung	Eutektischer Punkt
0	135,2	114°	—
10,4	130,4—130,8	111,6	105,4 (?)
20	134,4—135,0	107,8	—
26,7	136,9—137,6	111,7	107,4
30,3	139,7—140,8	114,7?	107,2
40,3	146,5—147,9	128,0	107,6
59,2	158,1—159,3	142,9	107,6
80,1	172,6—173,8	157,8	108
95	183,2—183,8	166,6	—
100	185,5	170,6	—

Die Grenze zwischen den beiden flüssigen Zuständen, der isotropen und der anisotropen Lösung der beiden Stoffe, wird durch die beiden kontinuierlichen Kurven *CDPE* und *CDRE* gebildet, die einander im Minimumpunkte *D*, welcher bei 130,4° und einer Konzentration an *p*-Methoxyzimtsäure von 10,4 Molekularprozenten liegt, ziemlich nahe kommen, aber nicht vollständig zusammenfallen. Oberhalb der Kurven haben wir das Gebiet der isotropen Lösungen, unterhalb das der isomorphen flüssigen Mischung. In dem schmalen Gebiet zwischen beiden Kurven existiert keine homogene Mischung der beiden Stoffe, sondern nur zweiphasige Systeme. Wäre die Mischbarkeit der beiden eine totale, so würden die beiden Kurven *CDPE* und *CDRE* zusammenfallen. Aus dem Umstande, daß sie es nicht tun, könnte man schließen, daß die gegenseitige Mischbarkeit keine absolute ist; wahrscheinlicher aber ist, daß die ganze Erscheinung durch die Anwesenheit kleiner Mengen von Zersetzungsprodukten der sehr empfindlichen, leicht Kohlensäure abspaltenden *p*-Methoxyzimtsäure bedingt wird. Dafür scheint vor allen Dingen zu sprechen, daß die Kurven in *D* einander nicht berühren, sondern daß hier ein Temperaturtrajekt von 0,4° besteht.

Im festen Zustande bilden *p*-Azoxyanisol und *p*-Methoxyzimtsäure keine Mischkristalle. Die mikroskopische Untersuchung einer erstarrten Mischung von *p*-Azoxyanisol mit 2 Prozent *p*-Methoxyzimtsäure und von *p*-Methoxyzimtsäure mit 2 Prozent *p*-Azoxyanisol ergab nur das Vorhandensein von Kristallen der Komponenten. Man sieht nebeneinander die dichroitischen Kriställchen des *p*-Azoxyanisols, beim Drehen der Nicols gelb und farblos, und die vollkommen durchsichtigen farblosen Kriställchen der *p*-Methoxyzimtsäure, aber keine

Mischkristalle. Daraus geht hervor, daß, wenn eine Mischbarkeit besteht, sie unter 2 Prozent liegt.

Aus den flüssigen Mischkristallen kann beim Abkühlen je nach den Mischungsverhältnissen entweder die eine oder die andere der Komponenten auskristallisieren. Der Kurvenzug, welcher die Abhängigkeit der Erstarrungspunkte von den Mischungsverhältnissen zur Darstellung bringt, besteht demgemäß aus zwei Zweigen, welche im eutektischen Punkte, der bei 107,6° liegt, zusammenstoßen.

De Kock[1]) zieht aus seinen Beobachtungen wichtige Schlüsse gegen die Tammannsche Emulsionstheorie. Wir lassen seine Worte hier folgen:

»Es erhellt also aus der Untersuchung der Erstarrungserscheinungen beim System Azoxyanisol—Methoxyzimtsäure, daß bei diesen Mischungen ein vollkommen homogenes Gebiet von fließenden Mischkristallen existiert. Man begegnet weder in den Linien der Bildung noch in denen der Umwandlung irgendwo einer horizontalen Strecke, die auf Entmischung deuten sollte. Es tritt also beim Übergang der homogenen flüssigen Gemische in die trüben Gemische oder von diesen in kristallisierte Körper keinerlei Diskontinuität auf. Deswegen sollen die trüben Gemische als eine einzige Phase betrachtet werden, und daraus folgt um so mehr, daß auch die beiden Komponenten im Zustande der fließenden Kristalle als eine einzige Phase und nicht als Emulsion von zwei Flüssigkeitsschichten aufzufassen sind.«

Drittes Kapitel.

Vergleichende Messungen an den kristallinischen und den isotropen Flüssigkeiten.

In den folgenden Abschnitten sind eine größere Zahl von Messungen zusammengestellt, welche zu dem Zweck unternommen sind, die Eigenschaften der anisotropen Flüssigkeiten mit denen der zugehörigen isotropen Phasen zu vergleichen. Diese Messungen erstrecken sich auf die Zähigkeit, die molekulare Oberflächenenergie, die spezifischen Wärmen und die Dielektrizitätskonstanten. Es lassen sich auch aus diesen Untersuchungen wichtige Schlüsse auf die Natur der kristallinischen Flüssigkeiten ziehen.

[1]) a. a. O. S. 137.

Die Zähigkeit.

Nach der Lehmannschen Theorie sind die trüben, anisotropen Schmelzflüsse Aggregate von Kristallen, welche außerordentlich weich sind, so daß sie der Einwirkung äußerer Kräfte mehr oder minder schnell folgen. Es war von großer Wichtigkeit, ein Maß für diese »Weichheit« zu bekommen und die Größe der Zähigkeit bzw. der inneren Reibung kennen zu lernen. Diese Untersuchungen sind von Schenck[1]) und von Eichwald[2]) an einer größeren Anzahl von Stoffen durchgeführt und zum Vergleich die innere Reibung der entsprechenden isotropen Flüssigkeiten mit bestimmt worden.

Als Untersuchungsmaterial dienten die sieben Stoffe *p*-Azoxyanisol, *p*-Azoxyphenetol, *p*-Azoxyanisolphenetol, *p*-Diacetoxylstilbenchlorid, *p*-Methoxyzimtsäure, *p*-Azoxybenzoesäureäthylester und Cholesterylbenzoat. Es kamen nur auf das sorgfältigste gereinigte Substanzen zur Verwendung, und bei dem gegen hohe Temperaturen sehr empfindlichen Cholesterylbenzoat wurde jede Messung mit ganz frisch eingeschmolzenem Material durchgeführt.

Zur Bestimmung der Reibungskoeffizienten wurden Reibungsröhren verwendet, wie sie von Ostwald[3]) für Zähigkeitsbestimmungen bei höheren Temperaturen vorgeschlagen worden sind. Dieselben wurden mit 3 ccm reinen Benzols beschickt und die Zeit bestimmt, die zum Ausfluß des durch die beiden Marken bestimmten Volumens nötig war. Der Apparat befand sich während dieser Eichungsmessungen in einem Wasserbad von konstanter Temperatur.

In die ausgemessenen Röhren wurde darauf eine 3 ccm Flüssigkeit entsprechende Menge der zu untersuchenden Substanz eingewogen, die so vorbereiteten Apparate mit Hilfe eines passenden Korkstopfens, der außerdem noch eine Durchbohrung für den Rückflußkühler enthielt — bei den hochsiedenden ein einfaches Glasrohr, bei den niedriger siedenden ein weiter Vorstoß mit einem Walterschen Metallkühler —, in ein weithalsiges, mit seitlichem Stutzen für das Thermometer versehenes Siedegefäß eingesetzt.

Um einen Anhalt über den Temperaturkoeffizienten zu bekommen, wurden die Messungen bei verschiedenen Temperaturen ausgeführt.

---

[1]) Ztschr. f. phys. Chem. 27. 167 (1898).

[2]) Dissertation. Marburg 1904.

[3]) Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) 1. 550.

Die Erzeugung derselben erfolgte durch Siedenlassen verschiedener Flüssigkeiten und Flüssigkeitsgemische, deren Dampf das Reibungsrohr umspülte. Es fanden Verwendung Xylol, ein Gemisch von Toluol und Xylol, Brombenzol, Phenetol, Anilin und Salizylsäuremethylester.

Die Substanzen wurden zum Schmelzen gebracht, mit Hilfe eines kleinen Handgebläses die Schmelzflüsse durch die Kapillare in die Höhe getrieben und die Zeit gemessen, die das Volumen Flüssigkeit zum Ausfluß nötig hatte. Der Reibungskoeffizient η der Flüssigkeit folgt dann aus der Gleichung:

$$\eta = \eta_0 \cdot \frac{s \cdot t}{s_0 \cdot t_0},$$

wo η_0 die bekannte innere Reibung des Benzols,
s_0 die Dichte,
t_0 die Ausflußzeit des Benzols aus dem gleichen Rohr,
s die Dichte der gemessenen Flüssigkeit und
t die Ausflußzeit derselben beträgt.

Eine Temperaturkorrektion wegen der Ausdehnung des Glases bei den verschiedenen Temperaturen anzubringen, ist unnötig, wie ohne weiteres aus der Gleichung, welche die Konstanten der Flüssigkeit mit denen des Apparates verknüpft, hervorgeht. Es ist:

$$V = D \cdot \frac{\pi \cdot r^4}{8 \cdot l \cdot \eta} \cdot t \quad \text{oder} \quad \eta = \frac{\pi \cdot r^4}{8 \cdot l \cdot V} \cdot D \cdot t,$$

wo D den Druck, unter dem die Flüssigkeit ausfließt,
r den Radius,
l die Länge der Kapillare,
V das in der Zeit t zufließende Volumen

bezeichnet. Das Volumen wächst mit wachsender Temperatur, ebenso die Länge der Kapillare. Außerdem vergrößert sich der Radius derselben. Diese Einflüsse kompensieren sich, im Zähler und im Nenner tritt das Korrektionsglied $(1 + \beta t)$ in der vierten Potenz auf, hebt sich also weg.

Der Reibungskoeffizient ist im folgenden bezogen auf den des Wassers bei 0^0, der gleich 100 gesetzt wird. Die Konstanten für das Benzol wurden den Tabellen von Landolt und Börnstein, die Dichten der untersuchten Substanzen den oben angegebenen Messungen entnommen. Die Ergebnisse sind im folgenden zusammengestellt.

p-Azoxyanisol. (Beobachter: Schenck).

η_0	s_0	t_0	Temperatur	s	t	η
			Anisotrope Phase:			
36,8	0,882	53,2	118,5	1,169	154,2	141,4
»	»	»	121,5	1,167	151,1	138,3
»	»	»	131,1	1,157	145,2	131,7
			Isotrope Phase:			
»	»	»	136,5	1,146	191,4	172,0
»	»	»	151,8	1,131	150,6	133,6

p-Azoxyanisol. (Beobachter: Eichwald).

η_0	s_0	t_0	Temperatur	s	t	η
			Anisotrope Phase:			
36,8	0,882	58,2	119,5	1,167	162	136
»	»	»	121,9	1,164	158	131
»	»	»	126,5	1,158	155	128
»	»	»	133,0	1,152	158	130
»	»	»	134,0	1,151	162	134
»	»	»	135,2	1,145	202	166
			Isotrope Phase:			
»	»	»	135,6	1,144	212	174
»	»	»	137,0	1,143	210	172
»	»	»	138,6	1,142	207	170
»	»	»	141,6	1,139	189	154
»	»	»	151,0	1,130	167	135

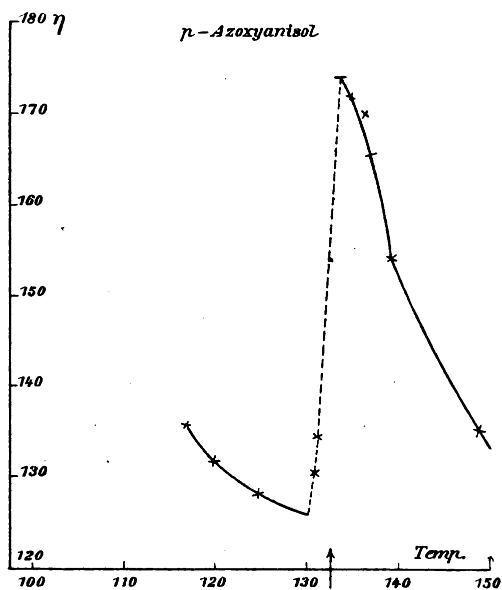


Fig. 27.

p-Azoxyphenetol. (Beobachter: Eichwald).

η_0	s_0	t_0	Temperatur	s	t	η
			Anisotrope Phase:			
36,8	0,882	28,2	135,8	1,101	48,2	79
»	»	»	142,1	1,095	46,0	75
»	»	»	149,7	1,087	44,1	71
»	»	»	154,8	1,081	42,8	69
»	»	»	162,5	1,073	41,2	66
			Isotrope Phase:			
»	»	»	175,2	1,052	61,0	95
»	»	»	180,3	1,048	57,4	89
»	»	»	189,0	1,040	48,8	75

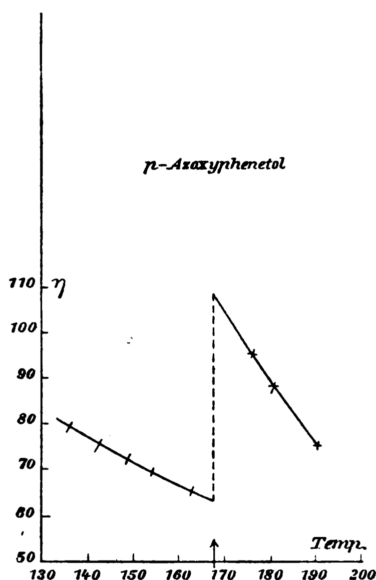


Fig. 28.

p-Azoxyanisolphenetol. (Beobachter: Eichwald).

η_0	s_0	t_0	Temperatur	s	t	η
			Anisotrope Phase:			
36,8	0,882	57,6	106,6	1,167	202	171
»	»	»	112,4	1,165	167	141
»	»	»	120,2	1,158	146	123
»	»	»	127,8	1,152	137	115
»	»	»	133,6	1,143	134	111
			Isotrope Phase:			
»	»	»	138,8	1,133	203	167
»	»	»	148,4	1,125	178	145
»	»	»	154,2	1,120	172	140
»	»	»	179,2	1,100	125	100

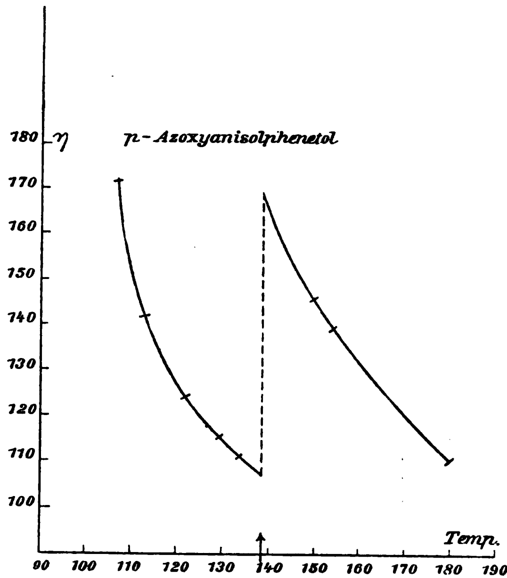


Fig. 29.

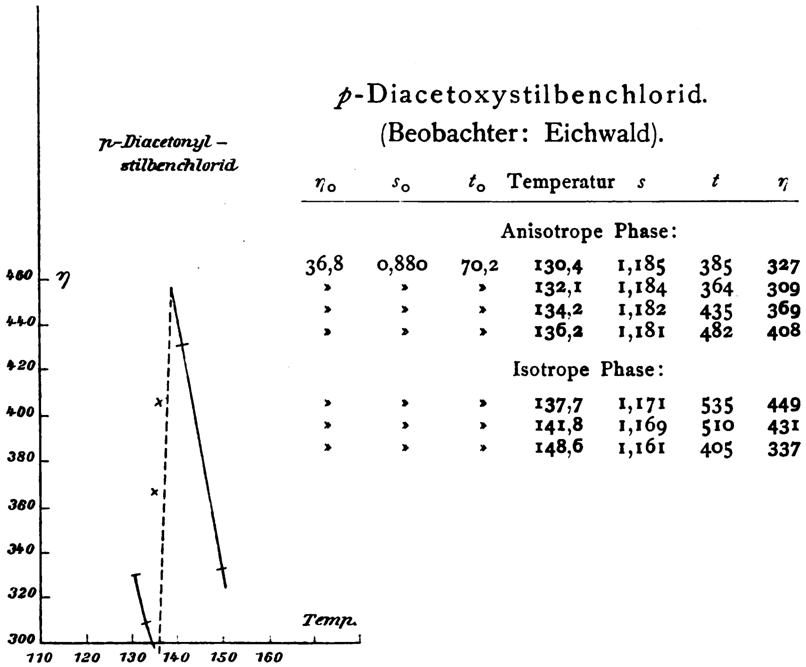


Fig. 30.

p-Diacetoxystilbenchlorid.

(Beobachter: Eichwald).

η_0	s_0	t_0	Temperatur	s	t	η
			Anisotrope Phase:			
36,8	0,880	70,2	130,4	1,185	385	327
»	»	»	132,1	1,184	364	309
»	»	»	134,2	1,182	435	369
»	»	»	136,2	1,181	482	408
			Isotrope Phase:			
»	»	»	137,7	1,171	535	449
»	»	»	141,8	1,169	510	431
»	»	»	148,6	1,161	405	337

p-Methoxyzimtsäure. (Beobachter: Eichwald).

η_0	s_0	t_0	Temperatur	s	t	η
			Anisotrope Phase:			
36,8	0,882	57,6	178,2	1,108	132	106
»	»	»	182,4	1,103	119	95
»	»	»	185,2	1,093	115	91
			Isotrope Phase:			
»	»	»	190,8	1,084	202	159
»	»	»	196,6	1,078	182	143
»	»	»	207,8	1,065	151	117

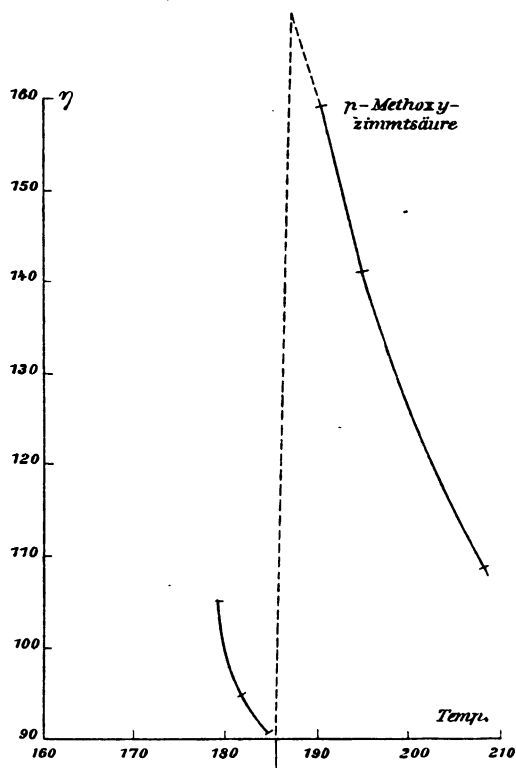


Fig. 31.

p-Azoxybenzoesäureäthylester.

(Beobachter: Eichwald).

η_0	s_0	t_0	Temperatur	s	t	η
			Anisotrope Phase:			
36,0	0,880	70,6	116,8	1,174	1260	856
»	»	»	117,8	1,172	980	665
»	»	»	118,6	1,171	800	542
»	»	»	119,0	1,170	630	472
			Isotrope Phase:			
»	»	»	121,0	1,148	537	357
»	»	»	121,5	1,147	466	333
»	»	»	123,3	1,146	427	312
»	»	»	130,2	1,141	371	270

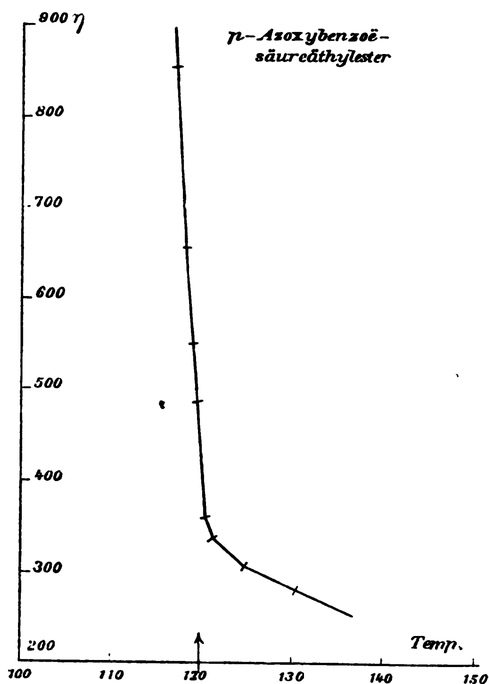


Fig. 32.

Cholesterylbenzoat. (Beobachter: Schenck).

η_0	s_0	t_0	Temperatur	s	t	η
			Anisotrope Phase:			
35,37	0,880	51,2	153,3	0,9613	1183	892,8
36,0	0,880	68,3	169,2	0,9498	1091	620,7
			Isotrope Phase:			
35,37	0,880	51,2	180,5	0,9395	570,4	420,7
36,8	0,882	53,2	216,0	0,9168	304,2	218,7

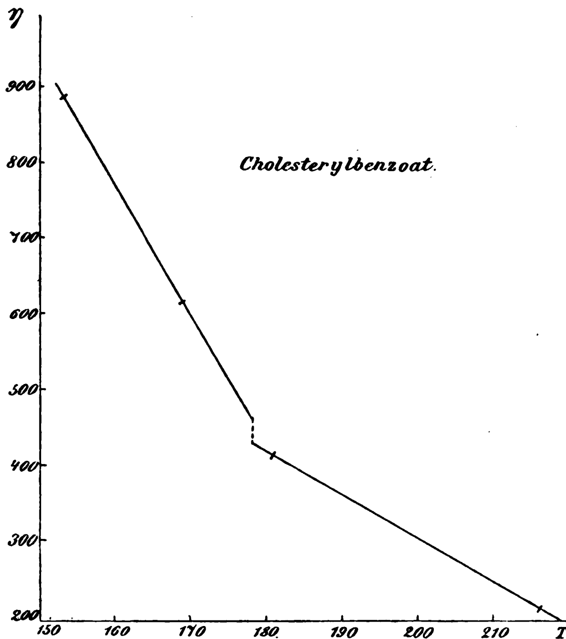


Fig. 33.

Bei der Betrachtung der Beobachtungsresultate findet man die überraschende Tatsache, daß bei der Mehrzahl der untersuchten Beispiele die anisotrope Flüssigkeit bedeutend beweglicher ist als die isotrope, obgleich ihr Existenzgebiet bei viel tieferen Temperaturen liegt als das der gewöhnlichen Flüssigkeit.

Die Zähigkeit des trüben Schmelzflusses nimmt dort mit steigender Temperatur ab und steigt beim Klärungspunkt plötzlich auf einen viel höheren Betrag; am stärksten ist die Differenz bei der

p-Methoxyzimtsäure, wo der Reibungskoeffizient sprungweise von 91 auf 159 übergeht.

Beim *p*-Azoxybenzoesäureäthylester und dem Cholesterylbenzoat, den beiden zähesten Stoffen, besitzt die anisotrope Phase die größere Zähigkeit.

Das Verhalten der fünf andern Stoffe ist ein so auffallendes, daß man sich zunächst die Frage vorlegen muß, ob man berechtigt ist, auf die anisotropen Flüssigkeiten die Poisseuillesche Gleichung anzuwenden, ob die Bedingungen für deren Gültigkeit erfüllt sind. Soll die Gleichung für den Reibungskoeffizienten gelten, so muß die Flüssigkeit die Wände der Kapillare benetzen. Würde die Benetzung nur unvollkommen sein, so könnte man sich vorstellen, daß die Flüssigkeit an der Gefäßwand entlang glitte. Dieses Gleiten würde dann eine scheinbare Verminderung der Zähigkeit zur Folge haben. So könnte man das höchst merkwürdige Verhalten erklären.

Es läßt sich nun aber der Nachweis erbringen, daß die anisotropen Flüssigkeiten die Glaswände wirklich benetzen; das zeigt der stets zu beobachtende konkave Meniskus, und das zeigen die weiter unten zu besprechenden Messungen Schencks über die Oberflächenspannung, bei denen stets positive kapillare Steighöhen beobachtet werden konnten. Hieraus folgt, daß die Anwendung der Gleichung von Poisseuille durchaus zu Recht besteht und daß die mitgeteilten Reibungskoeffizienten wirklich ein Maß für die Zähigkeit sind.

Die Diskontinuität beim Übergang der kristallinischen in die isotrope Flüssigkeit und vor allen Dingen das starke Anwachsen der Zähigkeit ist, wie wir oben bereits ausgeführt haben, ein starkes Argument gegen die Tammannsche Emulsionshypothese. Es sei auch hier noch einmal darauf hingewiesen, daß derartige Diskontinuitäten bei der Klärung einer Emulsion überhaupt nicht auftreten und, wie die mitgeteilten Messungen an ihnen zeigen, auch gar nicht auftreten können. Die Diagramme, welche bei Emulsionen die Abhängigkeit der Zähigkeit von der Temperatur zum Ausdruck bringen, haben ein ganz anderes Aussehen als bei unsern Stoffen. Die Ergebnisse der Untersuchungen über die innere Reibung von Emulsionen finden sich auf Seite 41 und 42.

Die molekulare Oberflächenenergie und das Molekulargewicht in den beiden flüssigen Zuständen.

Über das Molekulargewicht, welches die Stoffe im kristallisierten Zustande besitzen, ist man außerordentlich wenig orientiert. Es stehen sich zwei Anschauungen über diesen Punkt diametral gegenüber. Die einen behaupten, daß die Kristalle aus komplizierten Molekülen aufgebaut seien, daß die Materie im kristallisierten Zustande starke Assoziation der Moleküle zeige. So nimmt O. Lehmann [1]) für die kristallisierten Körper ebenso wie für die Flüssigkeiten an, daß sie chemische Verbindungen verschieden großer Mengen einfacher chemischer Moleküle seien; er wurde zu dieser Anschauung geführt durch die Betrachtung der Molekularverbindungen, zu denen er die Kristallwasserverbindungen und Doppelsalze rechnet.

Groth [2]) glaubt ebenfalls auf Grund der elastischen Erscheinungen an Kristallen annehmen zu müssen, daß die Kristallmoleküle aus Komplexen chemischer Moleküle bestehen.

Diesen Anschauungen der sogenannten Molekulartheorie stehen nun aber Erfahrungen entgegen, die durch die Untersuchung isomorpher Mischungen gewonnen wurden. Wir müssen annehmen, daß sich die Komponenten einer solchen Mischung an der Bildung isomorpher Mischkristalle in gleicher Weise beteiligen und ihre Moleküle in dem Kristall eine gleiche Rolle spielen. Haben wir nun in solchen Mischkristallen von der einen Komponente wenig, während die andere im großen Überschuß vorhanden ist, so lassen sich auf ein solches System nach van 't Hoff die Gesetze der verdünnten Lösungen anwenden, wir haben ja nichts anderes vor uns als eine verdünnte feste Lösung; diese Verhältnisse gestatten uns die Bestimmung des Molekulargewichtes der gelösten Substanz und somit einen Einblick in den Aufbau der Kristalle. Es zeigte sich dabei, daß das Molekulargewicht im kristallisierten Zustand von dem der Flüssigkeiten und Gase nicht verschieden zu sein braucht.

Abgesehen von den Untersuchungen, welche F. W. Küster [3]),

---

[1]) Molekularphysik II, 441.

[2]) Über die Molekularbeschaffenheit der Kristalle. München 1888, S. 14.

[3]) Ztschr. f. phys. Chem. 17. 357.

Fock[1]), Muthmann[2]), Kuntze und Hertz über diesen Gegenstand anstellten, ergaben die Messungen von Schenck und Schneider (vgl. S. 94), daß in der kristallinisch flüssigen isomorphen Mischung *p*-Azoxyanisol — *p*-Azoxyphenetol das letztere das einfache, der Formel entsprechende Molekulargewicht besitzt.

Das Molekulargewicht von Kristallen, welche nur aus einem einzigen Stoffe bestehen, festzustellen, ist zur Zeit unmöglich, denn es fehlt jeder Angriffspunkt für derartige Bestimmungen. Für die Lösung der angegebenen Frage ist es nun von der höchsten Bedeutung, daß man Stoffe kennt, bei denen die kristallinische Beschaffenheit nicht an den festen Zustand geknüpft ist, bei denen man die Methoden anwenden kann, welche auch sonst zur Untersuchung der molekularen Beschaffenheit flüssiger Stoffe dienen.

Um das Molekulargewicht von Flüssigkeiten zu bestimmen, bedient man sich der Methode von Eötvös, welche namentlich von Ramsay, Shields und Miß Aston ausgebildet ist. Ihnen verdanken wir eine große Anzahl von Messungen an den verschiedensten Flüssigkeiten. Sie gehen dabei von der Tatsache aus, welche bereits oben (S. 25) einmal erwähnt worden ist, daß der Temperaturkoeffizient der scheinbaren molekularen Oberflächenenergie — der Differenz zwischen der molekularen Oberflächenenergie der Flüssigkeit und der des gesättigten Dampfes — für die weitaus meisten Flüssigkeiten eine konstante Größe ist. Bezeichnen wir wie früher mit γ die Oberflächenspannung, mit M das Molekulargewicht, mit t die Beobachtungstemperatur, mit s die Dichte, so ist der Temperaturkoeffizient der molekularen Oberflächenenergie, des Produktes $\gamma \cdot \left(\frac{M}{s}\right)^{\frac{2}{3}}$

$$k = \frac{\gamma_1 \left(\frac{M}{s_1}\right)^{\frac{2}{3}} - \gamma_2 \left(\frac{M}{s_2}\right)^{\frac{2}{3}}}{t_2 - t_1}.$$

Der Wert von k für die normalen, nicht assoziierten Flüssigkeiten ist 2,12, d. h. es nimmt die molekulare Oberflächenenergie pro Temperaturgrad um 2,12 Erg. ab. Die Abweichung von diesem Werte gibt ein Maß für den Grad der Assoziation der Flüssigkeit.

[1]) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 28. 2734—2742 (1895).

[2]) Ztschr. f. phys. Chem. 23. 368.

Es sind nun von Schenck[1]) diese Temperaturkoeffizienten für die isotropen und die anisotropen Schmelzflüsse des *p*-Azoxyanisols, des *p*-Azoxyphenetols und des Cholesterylbenzoates bestimmt und miteinander verglichen worden.

Die Eötvös-Ramsaysche Methode zur Bestimmung des Molekulargewichtes flüssiger Stoffe hängt auf das engste zusammen mit der van der Waalsschen Theorie der übereinstimmenden Zustände; diese gilt natürlich nur für isotrope Flüssigkeiten. Eine Zustandsgleichung für die anisotropen Flüssigkeiten besitzen wir bis jetzt noch nicht, eine Übertragung der van der Waalsschen Gleichung auf dieselben ist nicht zulässig, indes bietet die Vergleichung der beiden Zustände ein gewisses Interesse. Man darf wohl ohne Bedenken den Schluß wagen: »Sind die molekularen Oberflächenenergien der beiden Flüssigkeitsarten sowie ihre Temperaturkoeffizienten nicht stark voneinander verschieden, so können auch die Molekulargewichte in beiden Phasen nicht erheblich voneinander abweichen«.

Die Bestimmung der Größe $\gamma \cdot \left(\frac{M}{s}\right)^{\frac{2}{3}}$ setzt die Kenntnis von γ und s voraus. Die Dichte s entnehmen wir den Bestimmungen auf Seite 49—52. Die Oberflächenspannung γ wird berechnet aus der kapillaren Steighöhe nach der Gleichung

$$\gamma = \frac{1}{2} \cdot g \cdot r \cdot h \cdot (s - \sigma),$$

wo g die Beschleunigung der Schwere,
r den Radius der Kapillare,
h die Steighöhe,
s die Dichte der Flüssigkeit,
σ die Dichte des Gases über der Flüssigkeit bedeutet.

Die letztere Größe können wir für unsere Körper vernachlässigen, da sie sehr schwer flüchtig sind. Für die Beobachtung der Steighöhe wurde eine Anordnung der Apparate gewählt, die der Ramsayschen ähnlich ist, aber das Kathetometer entbehrlich macht und weit bequemer zu handhaben ist.

[1]) Ztschr. f. phys. Chem. 25. 346 (1898).

Der Apparat (Fig. 34*B*) besteht aus dem Beobachtungsrohr und dem Heizgefäß. Als Beobachtungsrohr diente ein Stück Barometerrohr, welches auf einer Seite geschlossen und mit einer mm-Teilung versehen wurde. Dieses Rohr wurde nach der Reinigung mit Chromsäuregemisch, nachfolgendem Ausdämpfen und Trocknen mit der festen Substanz beschickt, diese dann geschmolzen und wieder zum Erstarren gebracht. Hierauf erfolgte die Einführung des Kapillarröhrchens, welches dieselbe Gestalt erhielt wie bei Ramsay, sie hat sich vorzüglich bewährt. Die Röhrchen waren aus einer großen Zahl von Thermometerkapillaren ausgelesen und sehr gleichmäßig im Kaliber. Die Bestimmung des Radius erfolgte durch Auswägen mit Quecksilber. Zur Reinigung wurde zunächst Chromsäurelösung, darauf Wasserdampf durchgesaugt, die ausgedämpften Kapillaren dann bei 130° im Vakuum getrocknet. Ein kleines Dreieck von Platindraht sorgte für die senkrechte Stellung der Kapillare in dem Rohr.

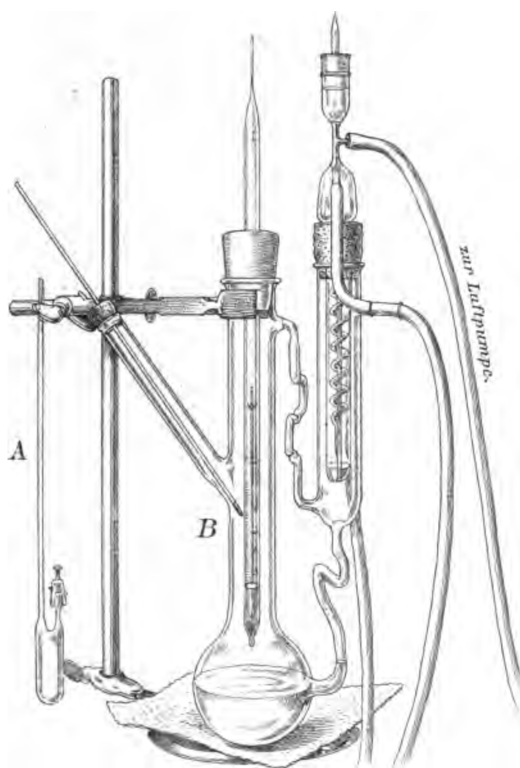


Fig. 34.

Nach diesen Vorbereitungen wurde das Rohr an eine Sprengelsche Quecksilberluftpumpe angeschlossen, unter starker Erwärmung des oberen Teiles und der Kapillarröhre so weit als möglich evakuiert und schließlich zugeschmolzen.

Das Heizgefäß besteht aus einem Siedekolben mit weitem Hals und seitlichem Ansatz zur Aufnahme des Thermometers, sowie einer

Rückflußvorrichtung, deren Einrichtung aus der Abbildung zu ersehen ist. Die Röhren, welche die Verbindung des Kühlers mit dem Gefäß herstellen, sind mehrfach gebogen und wirken als Federn, welche beim Erwärmen des Gefäßes nachgeben und das Springen an den Ansatzstellen verhindern. Durch den seitlichen Stutzen am Kühler konnte das Gefäß an eine künstliche Atmosphäre, eine große Glaskugel von 12 Liter Inhalt, welche mit einer Wasserstrahlpumpe und einem Manometer in Verbindung stand, angeschlossen werden. In das mit Heizflüssigkeit — Brombenzol, Phenetol, Anilin und Salizylsäuremethylester, und Füllmaterial, Platinschnitzeln oder Zinngranalien — beschickte Heizgefäß wurde mit Hilfe eines guten Korkstopfens das Beobachtungsrohr luftdicht eingesetzt und zum Schutze gegen äußere Abkühlung das Heizgefäß mit Asbestpapier umgeben; an den Beobachtungsstellen befanden sich Ausschnitte in demselben.

Durch den Dampf der Heizflüssigkeit wird die Substanz zum Schmelzen erhitzt, die Kapillare sinkt allmählich in die geschmolzene Masse hinein und füllt sich dabei. Die kapillare Steighöhe konnte bequem mit Hilfe eines senkrecht verschiebbaren Fernrohres beobachtet werden.

Die Ablesungen erfolgten für jede untersuchte Substanz bei vier verschiedenen Temperaturen, und zwar je zwei bei der anisotropen und bei der isotropen Modifikation. Zur Erzeugung der verschiedenen Temperaturen wurde die Heizflüssigkeit bei verschiedenen Drucken zum Sieden gebracht, die Temperaturen schwankten nur um 0,1 bis 0,2°.

Die Beobachtungsergebnisse sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt.

	t	h	s	r	g	γ in Dynen	$\gamma(Mv)^{2/3}$ in Erg.	k
		p-Azoxyanisol, $C_{14}H_{14}N_2O_3$.					($M = 258$)	
anisotrop	116,3	6,63	1,1712	0,01014	981,1	38,62	14,09	2,18
	133,3	6,49	1,1545			37,27	13,72	
isotrop	135,1	6,49	1,1470			37,01	1370	2,39
	133,3	6,32	1,1327			35,60	1327	
		p-Azoxyphenetol, $C_{16}H_{18}N_2O_3$.					($M = 286$)	
anisotrop	134,9	4,05	1,1015	0,01406	981,1	30,77	1252	2,38
	165,1	3,85	1,0712			28,44	1180	
isotrop	169,4	3,85	1,0567			28,06	1174	2,43
	183,8	3,75	1,0443			27,01	1139	

	t	h	s	r	g	γ in Dynen	$\gamma(Mv)^{2/3}$ in Erg.	k
Cholesterylbenzoat, $C_{34}H_{50}O_2$. (M = 490)								
anisotrop	147,4	3,41	0,9645	0,01440	981,1	23,84	1479	0,068
	177,2	3,43	0,9432			22,86	1477	
isotrop	181,4	3,44	0,9432			22,86	1477	1,551
	210,2	3,36	0,9200			21,84	1435	

Wir sehen also, daß beim *p*-Azoxyanisol und beim *p*-Azoxyphenetol große Differenzen zwischen den molekularen Oberflächenenergien der isotropen und der anisotropen Flüssigkeiten nicht bestehen. Bei dem Cholesterylbenzoat haben wir ohne jeden Zweifel beträchtliche Verschiedenheiten bezüglich des Molekulargewichts der beiden Phasen.

Bei der anisotropen Phase des letzteren Körpers zeigt sich die merkwürdige Erscheinung, daß die kapillare Steighöhe mit der Temperatur zunimmt. Man könnte zunächst auf Fehler bei der Ausführung der Untersuchungen schließen, bei der Verwendung anderer Kapillaren und anderer Präparate desselben Körpers ergab sich jedoch stets dasselbe Verhalten. Bei sehr großer Assoziation, wenn die molekulare Oberflächenenergie also für alle Temperaturen nahezu konstant ist, muß indes, da ja die Dichte mit der Temperatur abnimmt, die Steighöhe zunehmen, das geht ohne weiteres aus der Gleichung

$$\gamma \cdot (M \cdot v)^{\frac{2}{3}} = 0,5 \cdot g \cdot r \cdot M^{\frac{2}{3}} \cdot h \cdot s^{\frac{1}{3}} = \text{konst.}$$

hervor. Alle Größen außer s und h sind Konstanten, und es muß, damit der Gleichung genügt wird, h mit abnehmendem s zunehmen.

Die Beobachtungen führen zu dem Resultat, daß die Verschiedenheit der anisotropen und der isotropen Flüssigkeiten nicht in einer verschiedenen Molekulargröße ihren Grund hat; sie zeigen, daß das Molekulargewicht kristallisierter Körper nicht notwendig größer zu sein braucht, als das der gewöhnlichen Flüssigkeiten und Gase, dasselbe Resultat, zu dem auch die Untersuchung isomorpher Gemische geführt hat.

Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten.

Es ist bereits oben (S. 31) darauf aufmerksam gemacht worden, daß vergleichende Messungen an den Dielektrizitätskonstanten wichtiges Material für die Beurteilung der Frage nach der Natur der kristallinischen Flüssigkeiten liefern können, daß aus ihnen mit Sicherheit die Unrichtigkeit der Quinckeschen Hypothese hervorgeht. Abegg und Seitz[1] haben am *p*-Azoxyanisol die Dielektrizitätskonstanten der anisotropen und der isotropen Schmelze miteinander verglichen und festgestellt, daß diese Größe bei der Umwandlung aus der einen in die andere flüssige Phase kaum eine Änderung erfährt.

Sie haben ihre Resultate mit Hilfe der Nernstschen Kondensatormethode zur Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten gewonnen. Der Vollständigkeit halber seien die bereits oben wiedergegebenen Zahlen hier nochmals mitgeteilt.

p-Azoxyanisol. (Beobachter: Abegg und Seitz).

Temperatur	D.-E.	Zustand	Temperatur	D.-E.	Zustand
150°	4,0	isotropflüssig	115°	4,2	trübflüssig
145	4,0		110	4,3	
140	4,1		105	4,3	
135	4,1		100	4,3	
130	4,1	trübflüssig	95	4,3	fest
129	4,1		90	3,8	
127	4,1		85	2,5	
125	4,2		80	2,3	
120	4,2		50	2,3	

Ähnliche Resultate lieferten die Beobachtungen Eichwalds[2]. Er bestimmte die Dielektrizitätskonstanten des *p*-Azoxyanisols, des *p*-Azoxyphenetols, des *p*-Azoxyanisolphenetols, des *p*-Azoxybenzoesäureäthylesters und der *p*-Methoxyzimtsäure. Die Messungen wurden mit Hilfe des neueren Apparates von Drude[3] unter Verwendung eines Teslatransformators ausgeführt.

[1]) Ztschr. f. phys. Chem. 29. 492 (1899).
[2]) Dissertation. Marburg 1904.
[3]) Ztschr. f. phys. Chem. 40. 635 (1902).

Das mit den zu untersuchenden Substanzen gefüllte Kondensatorgefäßchen tauchte in ein Paraffinbad, welches mit dem verschiebbaren, den Kondensator tragenden Stühlchen fest verbunden war und durch einen kleinen Brenner angeheizt werden konnte. Das Bad wurde bis ungefähr 200° erhitzt und die Einstellung des Leuchtens der Zehnderschen Röhre bei abfallender Temperatur beobachtet.

Gefäßchen und Skala wurden mit Flüssigkeiten von bekannten Dielektrizitätskonstanten geeicht. Eichflüssigkeiten waren Äthylacetat, Chloroform, Äther, Schwefelkohlenstoff, Toluol und Benzol. Als Dielektrizitätskonstanten der untersuchten Stoffe ergaben sich danach die in den folgenden Tabellen aufgeführten. Die Temperaturen sind die des Paraffinbades. Die über dem Strich stehenden Werte sind die für die isotrope, die unter dem Strich für die kristallinische Schmelze.

p-Azoxyanisol. (Beobachter: Eichwald.)

I.		II.		III.	
T.	D.-E.	T.	D.-E.	T.	D.-E.
180°	5,5	185°	5,4	185°	5,1
165	5,8	170	5,8	170	5,5
160	6,1	161	5,9	164	6,0
157	6,1	153	5,9	157	6,1
150	5,4	148	5,3	153	6,0
146	6,0	142	6,2	149	5,4
141	5,8	137	6,2	145	6,3
138	5,2	135	6,5	142	6,4
136	6,0	130	6,0	138	5,4
133	6,2	125	6,1	134	6,2
125	5,9			130	6,7
119	5,8				

fest: 1,9.

p-Azoxyphenetol. (Beobachter: Eichwald.)

I.		II.		III.	
T.	D.-E.	T.	D.-E.	T.	D.-E.
187°	5,7	189°	5,6	190°	5,8
181	5,7	181	5,9	179	6,2
175	5,9	172	5,3	175	5,7
169	5,6	164	5,7	165	6,2
163	5,8	156	6,2	158	5,9
148	5,8	145	6,3	147	5,6
145	5,6				

fest: 5,1.

p-Anisolazoxyphenetol. (Beobachter: Eichwald.)

I. T.	I. D.-E.	II. T.	II. D.-E.	III. T.	III. D.-E.
176°	7,0	180°	6,5	175°	7,0
160	5,4	170	5,8	168	5,8
154	5,4	158	4,8	157	5,1
148	5,7	148	6,3	147	5,9
145	6,2	143	5,3	134	5,9
140	4,9	135	5,9	129	6,0
132	5,9	131	6,4	120	5,6
130	6,0	128	6,3	115	5,9
127	5,7	120	5,7		
121	5,1				
112	5,9				

fest: 3,3.

p-Azoxybenzoesäureäthylester. (Beobachter: Eichwald.)

I. T.	I. D.-E.	II. T.	II. D.-E.	III. T.	III. D.-E.
185°	6,4	175°	6,7	180°	7,0
170	6,7	165	7,0	167	6,7
159	6,1	155	6,4	160	6,4
151	6,8	150	6,8	155	7,0
145	6,7	141	6,3	147	7,1
136	7,0	134	6,7	140	6,7
129	6,8	128	6,3	132	7,0
125	6,4	118	6,9	121	6,7
120	6,4			115	6,3
115	6,4				

fest: 4,2.

p-Methoxyzimtsäure. (Beobachter: Eichwald.)

I. T.	I. D.-E.	II. T.	II. D.-E.	III. T.	III. D.-E.
210°	5,7	197°	6,4	200°	5,8
200	6,3	190	7,0	192	6,5
190	6,0	184	6,3	184	6,0
180	5,8	172	5,2	171	5,6
173	5,9				

fest: 2,9.

Die Werte schwanken innerhalb der einzelnen Untersuchungsreihen ziemlich stark hin und her. Diese Erscheinung wird wohl auf Unregelmäßigkeiten in der Abkühlung zurückzuführen sein, die eine genaue Einstellung des Helligkeitsmaximums etwas erschwert.

Aus den Messungen geht aber trotz dieser Schwankungen mit Sicherheit hervor, daß keiner der untersuchten Stoffe beim Übergang aus dem isotropen in den anisotropen Schmelzfluß eine erhebliche Änderung der Dielektrizitätskonstanten zeigt, während beim Erstarren ein beträchtliches Sinken dieser Größe eintritt.

Die Beobachtungen Eichwalds haben für das *p*-Azoxyanisol erheblich höhere Werte geliefert als die Untersuchungen von Abegg und Seitz. Die Differenzen konnten ihren Grund in Einflüssen des Heizbades haben oder konnten durch die Beobachtungsmethode bedingt sein. Es ist ja eine häufig beobachtete Tatsache, daß die Drudesche Methode zur Messung der Dielektrizitätskonstanten andere Werte liefert als die Nernstsche. Es kommt die Wellenlänge der Schwingungen sehr in Betracht.

Um darüber Klarheit zu erlangen, hat Bühner unter Verwendung anderer Aufnahmegefäße die Messungen nach der Drudeschen Methode wiederholt und gleichzeitig die elektrische Absorption mit bestimmt. Die Ergebnisse finden sich in der folgenden Tabelle. Die Werte liegen im allgemeinen niedriger als die Eichwaldschen und nähern sich beim *p*-Azoxyanisol den von Abegg und Seitz beobachteten, so daß der Hauptteil der Abweichungen auf einen störenden Einfluß des Heizbades zurückzuführen ist.

Fast alle Substanzen zeigen in den beiden flüssigen Zuständen eine recht erhebliche elektrische Absorption, in der kristallinischen Flüssigkeit ist sie nur wenig geringer als in der isotropen. Dagegen fehlt dieselbe im festen Zustand vollständig.

Dielektrizitätskonstanten und elektrische Absorption.
(Beobachter: Bühner.)

Zustand	*p*-Azoxyanisol		*p*-Azoxyanisol-phenetol		*p*-Methoxy-zimtsäure		*p*-Azoxybenzoe-säureäthylester	
	D.-E.	Abspt.	D.-E.	Abspt.	D.-E.	Abspt.	D.-E.	Abspt.
isotrop flüssig	4,8	stark	4,8	stark	4,3	stark	5,2	stark
anisotrop flüssig	4,9	stark	4,9	etwas geringer	4,3	etwas geringer	4,8	etwas geringer
fest	2,4	nicht vorhanden	3,3	nicht vorhanden	2,9	nicht vorhanden	2,8	nicht vorhanden

Kalorimetrische Untersuchungen.

Zur Bestimmung der Verflüssigungs- und der Klärungswärme sind von verschiedenen Beobachtern kalorimetrische Untersuchungen angestellt worden, welche zugleich die Werte für die spezifischen Wärmen in den verschiedenen Zuständen mit ergaben.

Schenck[1]) und Schneider, sowie Bühner und Amerio bedienten sich für ihre Messungen des Eiskalorimeters in der von Schuller[2]) und Wartha vorgeschlagenen Form. Die Messung der eingesogenen Quecksilbermenge geschieht hier nicht mit Hilfe der Verschiebung eines Quecksilberfadens in einem Kapillarrohr, sondern durch Wägung.

Das Kalorimetergefäß selbst war in einem hohen irdenen Milchtopf aufgehängt und vollständig mit geschabtem Eis und Eiswasser umgeben. Dieser Topf stand auf drei Spitzen in einem Kasten mit Deckel, welcher nur dem Aufnahmerohr und dem Quecksilberrohr den Durchgang gestattete. Der Raum zwischen Topf und Kastenwand war nur mit Luft ausgefüllt, das Eindringen warmer Luft von oben wurde durch eine dicke Lage von Watte, mit der die Öffnung des Deckels ausgekleidet war, verhindert. Dieser Holzkasten wurde in einen zweiten großen Holzkasten gesetzt, wieder auf Füßen, und der Zwischenraum zwischen beiden mit Eis angefüllt und dann das Quecksilberrohr vollständig in feingeschlagenes Eis eingepackt.

[1]) Ztschr. f. phys. Chem. 28. 285 (1899).
[2]) Wied. Ann. 2. 359.

Die zu untersuchende Substanz, 1 bis 2 g, wurde in ein Röhrchen aus Feinsilber gefüllt. Als Verschluß diente ein Deckel mit Öse, an welcher ein feiner Platindraht befestigt wurde. An diesem Draht wurde das Röhrchen in dem Heizgefäß aufgehängt und auf eine bestimmte Temperatur erhitzt.

Zur Erzeugung der Temperaturen wurde der Dampf verschiedener Flüssigkeiten und Flüssigkeitsgemische verwendet. Das Erhitzungsrohr des Heizgefäßes war unten mit Watte, oben mit einem Stöpselchen verschlossen, in welchem das Thermometer befestigt war. Der Kork diente weiter zum Festhalten des Aufhängungsdrahtes, beim Lüften des Stöpsels fiel das Gefäßchen aus dem Heizrohr heraus.

Das Heizgefäß war über dem Kalorimeter aufgebaut, es wurde aber durch Zwischenschieben von Isolationsplatten aus Asbest mit zwischenliegender Luftschicht dafür gesorgt, daß das Kalorimeter gegen jeden Einfluß von außen geschützt war. Der beste Beweis für die Wirksamkeit dieser Anordnung bestand darin, daß der Gang des Eiskalorimeters vor und nach den eigentlichen Messungen ein sehr kleiner war; nur eine ganz langsame Vergrößerung des Eismantels, ein sehr geringes Ausstoßen von Quecksilber fand statt.

Die Isolationsplatte wurde erst im Augenblick vor dem Beginn des Versuches entfernt und nach dem Hereingleiten des Silbergefäßchens sofort wieder eingeschoben.

Der Apparat war so eingestellt, daß das untere Ende des Erhitzungsrohres $^1/_2$ cm über der Öffnung des Kalorimetergefäßes sich befand, so daß das erhitzte silberne Röhrchen direkt in das Wasser des Kalorimeters fallen konnte. Um ein Herausspritzen des Wassers, das zu Fehlern Veranlassung geben kann, zu vermeiden, wurde ein feines Korkscheibchen auf die Oberfläche des Wassers gelegt.

Zunächst wurde die Wärmemenge ermittelt, welche das leere silberne Gefäß bei der Abkühlung von den Temperaturen, bei welchen die eigentlichen Versuche ausgeführt werden sollten, abgab. Die Versuche mit dem gefüllten Rohre wurden bei mindestens vier verschiedenen Temperaturen ausgeführt, von denen zwei im Gebiete der isotropen, zwei im Gebiete der kristallinischen Flüssigkeit liegen. Es wurde die gesamte Wärmeabgabe im Kalorimeter gemessen und aus dieser Größe unter Berücksichtigung der Wärmeabgabe des leeren Gefäßes die spezifische Wärme der beiden flüssigen Zustände berechnet.

Der Gang des Kalorimeters wurde in bekannter Weise berücksichtigt.

Im folgenden sind nur die neuen Untersuchungen von Bühner, welcher mit allerreinsten Materialien und unter Berücksichtigung aller Kautelen gearbeitet hat, mitgeteilt worden. Sie sind angestellt am *p*-Azoxyanisol und am *p*-Azoxyanisolphenetol. Gerade der letztgenannte Stoff, welcher nach dem Verfahren von Rising jetzt leicht im reinen Zustand erhalten werden kann, ist wegen des großen Temperaturintervalles, innerhalb dessen die kristallinische Flüssigkeit beständig ist, für kalorimetrische Untersuchungen besonders geeignet.

Die älteren Versuche von Schenck und Schneider sind mit mancherlei Fehlern behaftet, die wohl meist auf nicht genügende Reinheit des Untersuchungsmateriales — es haftete ihm sicher noch *p*-Azoanisol an — zurückzuführen sind und auf die Verwendung etwas zu großer Substanzmengen, die ein unregelmäßiges Abschmelzen des Eismantels zur Folge hatten.

Die Bühnerschen Messungen sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt.

p-Azoxyanisol. Schmelzpunkt 115,1. Klärungspunkt 135,0.

(Beobachter: Bühner).

Zustand	Temperatur	Gewicht der Substanz	Eingesogenes Quecksilber				Wärmeabgabe in Kal.	Mittel	spez. Wärme	
			Gesamtmenge	für das Gefäß	für die Substanz	für 1 g Substanz				
fest	110,0	1,7578	1,2955	0,4607	0,8348	0,4749	30,84	110,05° 31,05	0,282	Verflüssigungswärme 29,30 kal.
	110,1	1,7578	1,3072	0,4610	0,8462	0,4814	31,26			
anisotrop flüssig	119,9	1,6284	2,1162	0,5021	1,6141	0,9912	64,36	119,95° 64,42	0,529	
	120,0	1,6284	2,1194	0,5024	1,6170	0,9930	64,48			
	132,0	1,6122	2,3091	0,5538	1,7553	1,0888	70,70	132,0° 70,80		Klärungswärme 0,68 kal.
	132,0	1,6118	2,3140	0,5538	1,7602	1,0920	70,91			
isotrop flüssig	136,0	1,8421	2,6553	0,5696	2,0857	1,1322	73,52	136,05° 73,59	0,531	
	136,1	1,8226	2,6371	0,5699	2,0672	1,1342	73,66			
	150,0	1,9420	3,0466	0,6284	2,4182	1,2452	80,86	150,1° 81,06		
	150,2	1,9420	3,0592	0,6290	2,4302	1,2514	81,26			

p-Azoxyanisolphenetol.

Schmelzpunkt 93,5. Klärungspunkt 150,1.

(Beobachter: Bühner).

Zustand	Temperatur	Gewicht der Substanz	Eingesogenes Quecksilber: Gesamtmenge	für das Gefäß	für die Substanz	für 1 g Substanz	Wärmeabgabe in Kal.	Mittel	spez. Wärme	
fest	88,0	1,0426	0,8309	0,3682	0,4627	0,4541	29,49	88,25°	0,335	Verflüssigungswärme 16,91 kal.
	88,5	1,0422	0,8341	0,3691	0,4650	0,4566	29,65	29,57		
anisotrop flüssig	102,0	1,0430	1,2721	0,4269	0,8452	0,8103	52,62	102,0°		
	102,0	1,0428	1,2739	0,4269	0,8470	0,8122	52,74	52,68	0,513	
	110,2	1,0167	1,3520	0,4614	0,8906	0,8760	56,88	110,25°		
	110,3	1,0147	1,3518	0,4617	0,8901	0,8772	56,96	56,92	0,534	
	128,4	1,1246	1,6897	0,5376	1,1521	1,0245	66,52	128,4°		
	128,4	1,1243	1,6925	0,5376	1,1549	1,0272	66,70	66,61	0,523	
	147,9	1,1106	1,9344	0,6193	1,3151	1,1515	76,72	147,95°		Klärungswärme 1,07 kal.
	148,0	1,1098	1,9353	0,6200	1,3153	1,1854	76,97	76,85		
isotrop flüssig	154,0	1,1170	2,0315	0,6448	1,3867	1,2416	80,61	154,0°		
	154,0	1,0462	1,9512	0,6448	1,3064	1,2486	81,09	80,85	0,485	
	164,5	1,1608	2,2261	0,6888	1,5372	1,3242	85,98	164,5°		
	164,5	1,0465	2,0736	0,6888	1,3846	1,3230	85,91	85,94	0,471	
	171,6	0,9762	2,0557	0,7115	1,3442	1,3771	89,41	171,65°		
	171,7	0,9754	2,0522	0,7120	1,3402	1,3740	89,22	89,31		

Es haben also die spezifischen Wärmen der beiden Stoffe in den verschiedenen Zuständen folgende Mittelwerte:

	fest	anisotrop flüssig	isotrop flüssig
p-Azoxyanisol	0,282	0,529	0,531
p-Azoxyanisolphenetol	0,335	0,526	0,479

Wir sehen aus diesen Messungen, daß die Unterschiede der spezifischen Wärmen der beiden flüssigen Zustände klein sind, während beim Erstarren eine erhebliche Verminderung dieser Größe stattfindet.

Die Verflüssigungswärmen und die Umwandlungswärmen beim Übergang aus dem anisotrop flüssigen in den isotrop flüssigen Zustand

haben sich ebenfalls aus den Messungen ermitteln lassen, und es ist von großer Wichtigkeit, daß für das *p*-Azoxyanisol der kalorimetrisch bestimmte Wert mit dem kryoskopischen und dem aus der Verschiebung des Klärungspunktes durch Druck und den Differenzen der spezifischen Volumina nach der Thomson-Clausiusschen Gleichung berechneten auf das beste übereinstimmt. Wir können daraus wieder entnehmen, daß die trüben Schmelzen vollständig homogene Phasen sind.

Der geringe Unterschied in den Energieinhalten der beiden flüssigen Phasen, welcher in der geringen Größe der Umwandlungswärme aus dem trübflüssigen in den klaren Schmelzfluß seinen Ausdruck findet, und die nur kleinen Unterschiede in der Dichte zeigen, daß die kristallinischen Flüssigkeiten den gewöhnlichen sehr nahe stehen. Ostwald[1]) hat nun früher die interessante Ansicht ausgesprochen, daß die merkwürdigen Eigenschaften der kristallinischen Flüssigkeiten möglicherweise ihre Erklärung dadurch finden, daß ihr Stabilitätsintervall in der Nähe des kritischen Punktes liegt, bei dem der feste kristallinische und der flüssige Zustand identisch werden. Er schlug vor, zur Prüfung seiner Vermutung durch Druck den Umwandlungspunkt an den hypothetischen Punkt heranzuführen und zu untersuchen, ob die Stärke der Doppelbrechung bzw. der Trübung durch verstärkte Drucke eine Veränderung erfährt.

Diese Prüfung ist von Hulett[2]) ausgeführt worden; es ist ihm nicht möglich gewesen, eine Veränderung der Anisotropie durch Druck zu konstatieren, obgleich er bei seinen Messungen Drucke bis zu 300 Atmosphären in Anwendung brachte.

Die Bekanntschaft mit den spezifischen Wärmen der beiden Schmelzflüsse und mit der Umwandlungswärme derselben setzt uns nun in den Stand, den hypothetischen kritischen Punkt zu berechnen.

Der Temperaturkoeffizient der Umwandlungswärme ist, wie die Thermodynamik lehrt, nichts anderes als die Differenz zwischen den spezifischen Wärmen der beiden Zustände

$$\frac{dq}{dT} = c_a - c_i.$$

---

[1]) Lehrb. d. allgem. Chemie 2. II. 393.

[2]) vgl. Seite 59.

Der kritische Punkt ist dadurch bestimmt, daß die Umwandlungswärme, welche sonst den Übergang begleitet, den Wert Null annimmt, denn in diesem Punkte werden ja beide Zustände identisch.

Bezeichnen wir mit d die Differenz zwischen dem kritischen Punkt und dem Klärungspunkt, so gilt die Beziehung

$$q - (c_a - c_i)\,d = 0$$

$$d = \frac{q}{c_a - c_i}\,.$$

Für das p-Azoxyanisol ist $q = 0{,}68$ kal, $c_a = 0{,}529$, $c_i = 0{,}531$, daraus folgt

$$d = -\frac{0{,}68}{0{,}002} = -340^{\circ}.$$

Für das p-Azoxyanisolphenetol ist $q = 1{,}06$ kal, $c_a = 0{,}526$, $c_i = 0{,}479$, also

$$d = \frac{1{,}07}{0{,}047} = +22{,}7^{\circ}.$$

Im ersten Falle würde der kritische Punkt unterhalb des Klärungspunktes, im zweiten Falle darüber liegen.

Hieraus geht hervor, daß sehr beträchtliche, im ersten Falle negative, Drucke aufgewendet werden müßten, um den kritischen Punkt zu erreichen.

Es hat keinerlei Wert, eine Berechnung derselben anzustellen, denn bei der geringen Differenz der spezifischen Wärmen können selbst kleine Beobachtungsfehler einen sehr großen Einfluß auf das Resultat gewinnen.

Jedenfalls geht aus den Hulettschen Druckmessungen sowohl wie aus den kalorimetrischen von Schenck und Bühner mit Sicherheit hervor, daß die Ostwaldsche Interpretation der anisotropen Flüssigkeiten wenig Wahrscheinlichkeit besitzt.

Viertes Kapitel.

Die mikroskopischen Untersuchungen von O. Lehmann.

Mit dem optischen Verhalten der kristallinischen Flüssigkeiten haben wir uns bisher kaum beschäftigt, die Frage nach ihrer Struktur nicht berührt. Ein außerordentlich reiches Material über diese

Punkte hat O. Lehmann gesammelt und die Resultate seiner Untersuchungen in zahlreichen Abhandlungen und vor allem in seiner großen, mit vielen Textbildern und Lichtdrucken ausgestatteten Monographie »Flüssige Kristalle«[1]) niedergelegt. Wir müssen uns aber darauf beschränken, hier nur die wichtigsten Ergebnisse der Lehmannschen Arbeiten wiederzugeben.

Wir haben oben gesehen, daß die Zähigkeit der kristallinischen Flüssigkeiten innerhalb ziemlich weiter Grenzen schwankt; man kennt solche von der Konsistenz des Olivenöls einerseits, solche von der Beweglichkeit des Wassers andererseits. Zwischen diesen beiden Grenzen sind alle möglichen Übergänge vorhanden.

Allen kristallinischen Flüssigkeiten ist gemeinsam, daß sie starke Doppelbrechung besitzen, daß sie zwischen gekreuzten Nicols hell erscheinen. Das Bild, welches sie unter dem Mikroskop gewähren, kann aber recht verschieden sein. Man braucht nur die Photogramme Fig. 40 und Fig. 82 miteinander zu vergleichen. *p*-Azoxybenzoesäureester und Cholesterylbenzoat machen im trübflüssigen Zustande, bei gekreuzten Nicols unter dem Mikroskop betrachtet, ganz den Eindruck wie feste Sphärokriställchen, während bei den *p*-Azoxyphenoläthern helle, von dunkleren Streifen durchzogene Felder zu beobachten sind.

Diese Verschiedenheiten werden verursacht durch Verschiedenheiten in der Zähigkeit. Zu einem vollen Verständnis der Erscheinungen gelangt man aber erst durch die Betrachtung kleiner isolierter Teilchen der anisotropen Flüssigkeiten. Doch ehe wir auf die Resultate der Untersuchungen eingehen, ist es nötig, sich mit den von Lehmann benutzten wertvollen Beobachtungshilfsmitteln etwas näher zu beschäftigen.

Die Beobachtungsmethode.

Für die Beobachtung der Kristallisationserscheinungen hat O. Lehmann ein besonderes »Kristallisationsmikroskop« konstruiert, ein für chemische Arbeiten außerordentlich wertvolles Hilfsmittel, durch das man in vielen Fällen sehr schnell Aufschlüsse über die

[1]) O. Lehmann: Flüssige Kristalle sowie Plastizität von Kristallen im allgemeinen, molekulare Umlagerungen und Aggregatzustandsänderungen. Leipzig, Wilhelm Engelmann 1904.

Natur und die gegenseitigen Beziehungen kristallisierter Stoffe erhalten kann. Es gestattet ein Arbeiten mit den allerkleinsten Substanzmengen, ein gewiß nicht zu unterschätzender Vorteil.

Das Instrument ist mit Nicolschen Prismen ausgestattet, und erlaubt das Einschalten von Gipsplättchen in den Strahlengang. Der

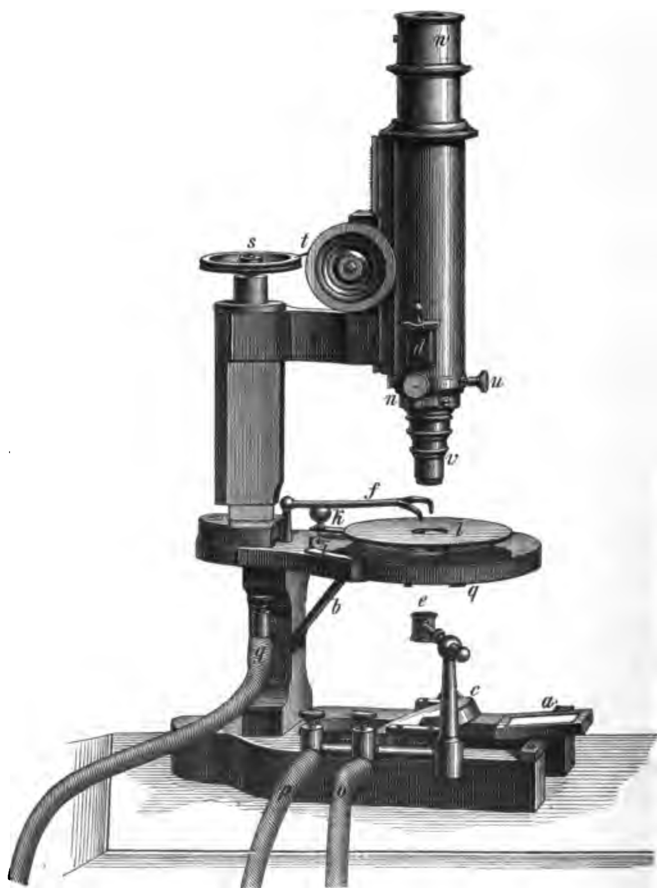


Fig. 35.

Objekttisch ist zentrier- und drehbar. Aber alle diese Hilfsapparate genügen noch nicht für die Untersuchung von Schmelz- und Umwandlungsvorgängen; man muß imstande sein, die Temperaturen innerhalb ziemlich weiter Grenzen zu variieren. Aus diesem Grunde hat Lehmann Erhitzungs- und Abkühlungsvorrichtungen an dem

Kristallisationsmikroskop angebracht, welche selbst bei eingefügten Nicols ein überraschend genaues Einhalten der Beobachtungstemperatur gestatten und das Objektiv vor Überhitzung schützen.

Die Einrichtung des Mikroskopes geht aus der beigefügten Abbildung Fig. 35 hervor. In dieser Ausführung wird das Instrument von der Firma Voigt und Hochgesang (R. Brünée) in Göttingen geliefert.

»Zum Verständnis der Abbildung sei noch beigefügt, daß *e* den beweglichen, für Licht durchlässigen Gasbrenner bedeutet. Bei neueren Apparaten ist er durch ein zwei schief gegeneinander brennende Gasflämmchen erzeugendes Gabelrohr ersetzt worden. *f* ist das Blaseröhrchen, welches das Präparat durch einen aufgeleiteten Luftstrom von oben abkühlt. *g* und *p* sind Luftzuleitungsschläuche, letzterer dazu bestimmt, dem durch *o* eintretenden Gasstrom so viel Luft beizumischen, daß die Heizflamme nicht leuchtend brennt. Das Licht wird durch den Glassatz *a* polarisiert, trifft dann auf den Spiegel *b* und gelangt von hier auf den Beleuchtungshohlspiegel *c*. Bei neueren Instrumenten kann ein drehbares Nicolsches Prisma unter der Heizflamme angebracht werden (Fig. 36), speziell weil die Untersuchungen bei flüssigen Kristallen erforderlich machen, sowohl den Analysator als den Polarisator drehen zu können. Bei solchen Versuchen wird auch ein Okular von komplizierterer Form als das gewöhnlich gebrauchte benutzt, zwischen dessen Linsen ein Nicolsches Prisma und ein verschiebbarer Gipskeil angebracht ist (Fig. 37). Dasselbe kann auch mit einem Mikrospektroskop kombiniert werden. Für gewöhnliche Beobachtungen ist natürlich das einfache Okular *u'* und der nicht drehbare, aber seitlich verschiebbare Analysator *d* vorzuziehen« (vgl. Lehmann, Flüssige Kristalle, S. 27 u. 28, Anmerkung).

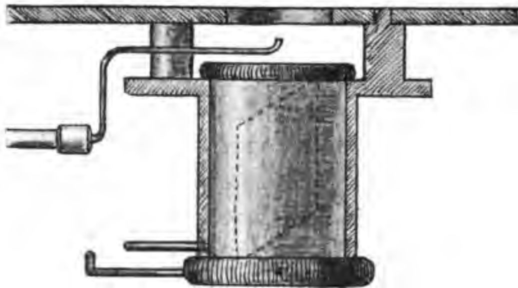


Fig. 36.

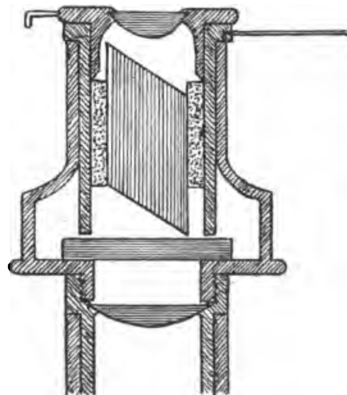


Fig. 37.

Auch für objektive Darstellung, Projektion und Mikrophotographie der flüssigen Kristalle, bei denen häufig Momentaufnahmen notwendig waren, hat Lehmann besondere Apparate konstruiert; es würde aber

zu weit führen, diese Konstruktionen hier zu besprechen. Ihre Beschreibung findet sich in der Monographie Lehmanns, Seite 29 und 30.

Bei den Beobachtungen ist es zweckmäßig, an Stelle der Deckgläser, welche man sonst bei mikroskopischen Arbeiten benutzt, flache Uhrgläser[1]), sog. »savonettes chevées«, zu verwenden. Man legt sie so auf die Objektträger auf, daß die hohle Seite sich oben befindet. Lehmann schildert die Vorteile dieser Deckgläser in folgender Weise: »Ein solches am Rande aufgebogenes Deckglas bietet den großen Vorteil, daß sich die Flüssigkeit an dem Rande kapillar erhebt und sich so ein dicker Wulst von Flüssigkeit um die zu untersuchende sehr dünne, in der Mitte befindliche Schicht herumlegt, wodurch vor allem das Verdunsten, welches bei der gewöhnlichen Methode sehr störend wirkt, fast völlig unschädlich gemacht wird.

Es bietet ferner den Vorteil, daß die Menge der Flüssigkeit nicht genau abgepaßt werden muß, da eben der flüssige Wulst einen sehr großen Überschuß aufzunehmen imstande ist, daß ferner ein an den Rand gebrachtes Flüssigkeitströpfchen sich sofort ganz von selbst vermöge der Kapillarkräfte in die Mitte begibt.

Schließlich gewährt es auch den oft sehr schätzenswerten Vorteil, dadurch, daß man die beiden Zeigefinger auflegt und dasselbe in schaukelnde Bewegung versetzt, die Flüssigkeit zum Strömen und die darin sich bildenden Kristalle deformieren oder in andere Lage bringen zu können.«

Die Beobachtungsergebnisse.

Wenn man die optischen Erscheinungen kleiner isolierter Mengen der anisotropen Flüssigkeiten studieren will, so sind die reinen Substanzen wenig dazu geeignet. Am besten verfährt man so, daß man die reinen Stoffe mit kleinen Mengen fremder organischer Substanzen, z. B. mit kleinen Mengen von Kolophonium, zu einer isotropen Lösung zusammenschmilzt und dann durch Aufblasen von Luft gerade so weit abkühlt, daß die Ausscheidung der trüben Flüssigkeit soeben beginnt. Durch gleichzeitige Verwendung von Heizflämmchen und Kühlvorrichtung läßt sich bei einiger Übung die

[1]) Erhältlich bei Berndt, Berlin SW., Friedrichstr. 37a.

Temperatur genügend konstant erhalten, so daß man die Beobachtungen lange Zeit ungestört ausführen kann. Natürlich lassen sich an Stelle der künstlichen Mischungen auch durch Zersetzungsprodukte verunreinigte Präparate oft mit Vorteil verwenden. Lehmann hat oft sehr brauchbare Präparate erhalten, indem er die reinen Substanzen längere Zeit hoch erhitzte und so partiell zersetzte.

Jedenfalls ist, damit brauchbare Resultate erhalten werden, die Konzentration der fremden Zusätze sowie die Temperatur so zu regeln, daß man sich innerhalb des im zweiten Kapitel beschriebenen Temperaturtrajekts bewegt, in dem die anisotrope Lösung im Gleichgewicht mit der isotropen steht, im Intervall der partiellen Mischbarkeit der beiden Flüssigkeiten. Daraus folgt, daß man mit den Zusätzen besonders vorsichtig sein muß, ein Zuviel kann leicht das Auftreten der kristallinischen Flüssigkeiten überhaupt verhindern.

Das Bild, welches die aus der isotropen Flüssigkeit sich ausscheidenden doppeltbrechenden Partikelchen dem Beobachter gewähren, wechselt von Stoff zu Stoff. Nach den Erscheinungen, welche sie darbieten, lassen sich die Substanzen in zwei Gruppen einteilen.

Die kleinen Teilchen der zähen kristallinischen Flüssigkeiten, des *p*-Azoxybenzoesäureäthylesters, des Cholesterylbenzoates und der ölsauern Salze sind entweder Kristallnadeln, deren Kanten und Ecken unter der Einwirkung der Oberflächenspannung abgerundet sind, oder eiförmige, aber nicht völlig runde, sondern mit Spitzen versehene Gebilde. Sie nehmen eine Mittelstellung zwischen den starren Kristallen und den eigentlichen flüssigen Kristallen ein. Sie sind sehr weich und folgen der Einwirkung der Oberflächenspannung dort, wo sie sich kräftig geltend machen kann, wie in der Nähe einer Luftblase. Lehmann belegt diese zäheren Gebilde, welche noch Neigung zur Ausbildung von Kristallnadeln verraten, mit dem Namen »Fließende Kristalle«.

Er unterscheidet streng von ihnen die »Flüssigen Kristalle«, welche ganz andere Erscheinungen zeigen, bei denen jedes kleine sich ausscheidende Tröpfchen sofort Kugelgestalt annimmt, die so beweglichen anisotrop flüssigen Tröpfchen des *p*-Azoxyphenetols und seiner Analogen.

Beide Gruppen sollen im folgenden getrennt behandelt werden.

Die fließenden Kristalle.

Fließende Kristalle kann man beobachten beim Benzoat, Azetat, Propionat und Oleat des Cholesterins, beim Benzoat des Hydrocarotins und bei den ölsauern Salzen des Kaliums und Ammoniums, des Natriums, des Methyl-, Dimethyl- und Trimethylammoniums.

Am schönsten zeigen sich die Erscheinungen beim *p*-Azoxybenzoesäureäthylester, dessen Fähigkeit zur Bildung kristallinischer Flüssigkeiten zuerst von Vorländer beobachtet wurde.

Wenn man Mischungen dieses Stoffes mit etwas Kolophonium auf dem Objektträger einschmilzt und dann vorsichtig durch Aufblasen eines Luftstromes das Präparat abkühlt, so scheiden sich



Fig. 38.

Fließende Kristalle des *p*-Azoxybenzoesäureäthylesters in polarisiertem Lichte aufgenommen. (Die infolge des Dichroismus gelb erscheinenden Teile sind hier dunkelgrau, die weißen hell.) Nach Lehmann.

relativ gut ausgebildete, sehr lange, dünne, nadelförmige Kristalle aus. Sie besitzen einheitliche Auslöschung und dürfen nach ihrem optischen Verhalten als Kombination eines tetragonalen Prismas mit der Basis aufgefaßt werden. Die äußere Gestalt freilich ist nicht gerade sehr regelmäßig zu nennen, namentlich an den Ecken und Kanten zeigen sich allerhand Abweichungen von der ebenflächigen Begrenzung (Fig. 38).

Im gewöhnlichen Licht lassen sich diese Nadeln gut beobachten, da ihr Brechungskoeffizient von dem der umgebenden isotropen Lösung erheblich verschieden ist. Im polarisierten Lichte zeigen sie Dichroismus; sie erscheinen gelb, wenn die Schwingungsebene des Lichtes zur Längsrichtung parallel ist, farblos, wenn sie dazu senkrecht steht.

Beim ölsauern Ammoniak beobachtet man ganz ähnliche Erscheinungen. Am besten für die Untersuchung eignen sich die Präparate, welche man erhält, wenn man mit etwas Alkohol verdünnte Ölsäure vorsichtig in Salmiakgeist einrührt, bis die Masse sirupös ist.

In gewöhnlichem Lichte sind die Kriställchen wegen der geringen Differenz ihrer Brechungskoeffizienten mit denen der Lösung nur blaß und schwer zu sehen. Um sie kräftiger hervortreten zu lassen, muß man sie entweder färben oder schräge Beleuchtung bzw. den Schlierenapparat verwenden. Unter gekreuzten Nicols dagegen lassen sie sich sehr gut beobachten. Je nach ihrer Stellung zeigen sie lebhafte Interferenzfarben oder bleiben vollständig dunkel, wenn die Längsrichtung einer der Schwingungsebenen des Nicols parallel ist.

Ihre Gestalt ist spitz oktaedrisch, mit abgerundeten Ecken und Kanten, so daß die Bestimmung des Kristallsystems Schwierigkeiten macht. Unter Umständen gelingt es, einen dicken Kristall durch Verschieben des Deckglases so zu orientieren, daß er auf der Spitze steht. In dieser Stellung bleibt er zwischen gekreuzten Nicols beim Drehen des Objekttisches stets dunkel. Man muß daraus schließen, daß man es mit optisch einachsigen Kriställchen zu tun hat. Ob sie aber dem tetragonalen oder dem hexagonalen System angehören, ist mit voller Sicherheit nicht zu entscheiden, da der Querschnitt kreisförmig ist. Lehmann spricht sie als hexagonale Pyramiden an.

Noch schwieriger liegen die Verhältnisse beim Cholesterinbenzoat und den andern ihm nahestehenden Stoffen. Auch hier ist zur Beobachtung in gewöhnlichem Licht ein Schlierenapparat oder schiefe Beleuchtung erforderlich. Man kann die fließenden Kriställchen hier auch sichtbar machen, wenn man als Zusatzmittel Asphalt verwendet. Es heben sich dann die hellen Kriställchen deutlich vom Untergrunde ab.

Sie haben eiförmige Gestalt, sind aber an den Enden zugespitzt; bei der Beobachtung im polarisierten Lichte treten schöne Polarisationsfarben auf.

Alle diese fließenden Kristalle unterliegen der Einwirkung der Oberflächenspannung, welche an der Grenze zwischen der isotropen

Schmelze und den Nädelchen sich zeigt. Auch hier ist der *p*-Azoxybenzoesäureäthylester das geeignetste Beobachtungsmaterial.

Die Wirkung der Obenflächenspannung zeigt sich darin, daß Kriställchen, welche sich berühren, zu größeren zusammenfließen. Die dabei auftretenden Erscheinungen sind höchst eigenartige. Wenn zwei Kristallnadeln unter einem Winkel aufeinander treffen, so führen beide mit großer Geschwindigkeit zunächst eine Drehung aus, bis sie einander parallel gelagert sind. In dieser Parallellage findet die Vereinigung statt. Nimmt eine größere Nadel eine kleine auf, so zeigt sich an der Vereinigungsstelle eine Verdickung. Wiederholt sich dieser Vorgang öfter, so bekommt eine solche Nadel eine ganze Zahl von Anschwellungen. Es entstehen dadurch häufig ganz wunderliche Gebilde, welche, wie Lehmann sich ausdrückt, lebhaft an gedrechselte Säulchen, Kegel, Puppen und dergleichen erinnern. Beobachtet man bei sinkender Temperatur, so entstehen immer neue Nädelchen, die sich vereinigen; auf diese Weise ist im ganzen Gesichtsfelde lebhafteste Bewegung, bis schließlich die gesamte isotrope Schmelze verschwindet. Die Kriställchen füllen dann das ganze Gesichtsfeld aus und bilden ein Mosaik. Je nach der Richtung, welche sie einnehmen, erscheinen die einen infolge der dichroitischen Eigenschaften weiß, die andern gelb. Beim Drehen zwischen gekreuzten Nicols wird jedes Kriställchen viermal hell und dunkel.

Ein anderes Bild gewährt das Cholesterylbenzoat. Dort kommen aus der isotropen Schmelze, wenn man sie zwischen gekreuzten Nicols betrachtet, kleine bläulichweiße Fleckchen an den allerverschiedensten Stellen heraus. Ihre Zahl nimmt immer zu, und schließlich ist das ganze Gesichtsfeld von ihnen erfüllt. Die einzelnen wachsen sehr langsam, man erhält schließlich den Eindruck, als bestände die ganze Masse aus kleinen Sphärokriställchen, allenthalben sieht man bei Beobachtung zwischen gekreuzten Nicols die charakteristischen schwarzen Kreuzchen (vgl. Fig. 39). Von der durchaus flüssigen Beschaffenheit der Masse kann man sich aber leicht überzeugen. Wenn man vorsichtig erwärmt, so schmilzt die Masse an verschiedenen Stellen zu dem isotropen Schmelzfluß. Es bleiben schließlich Inseln der doppeltbrechenden Substanz übrig. Kommt diese — durch Drücken des Deckglases mit einer Präpariernadel ist das leicht zu erreichen — mit Luftblasen in Berührung,

so tritt lebhafte Bewegung ein, die Insel deformiert sich, die ganze Masse strömt, ohne ihren Zusammenhang und ihre Doppelbrechung

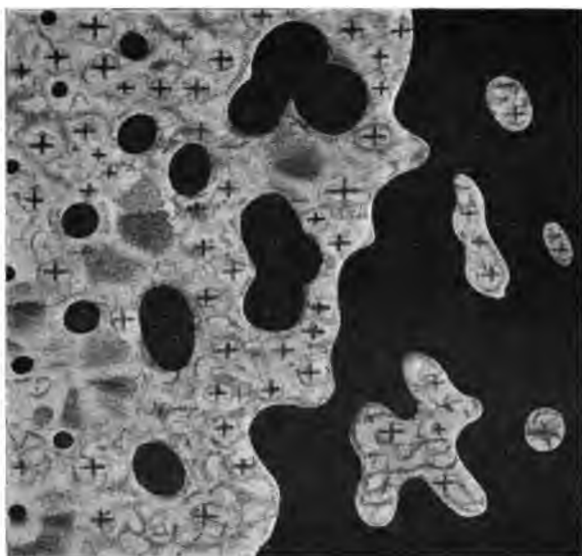


Fig. 39.

zu verlieren. Lehmann schildert das Verhalten, indem er sagt: »Die rätselhaften Kristalle fließen mit der Flüssigkeit, als ob sie nur mit Polarisationsfähigkeit ausgestattete Teile dieser selbst wären«.

Unter gewissen Umständen kommt es auch bei der Berührung der isolierten Kriställchen zur Bildung von Zwillingen. Diese entstehen, wenn die Berührung nicht unter einem schiefen, sondern unter genau rechtem Winkel erfolgt. Alsdann tritt keine Parallelrichtung vor der Vereinigung ein, sondern es bildet sich ein Zwilling oder ein Durchkreuzungszwilling. Das Verhalten im polarisierten Lichte zeigt, daß die Struktur nicht mehr einheitlich ist, die eine Hälfte des Kristalles ist farblos, die dazu senkrecht stehende gelb gefärbt.

Auf Zwillingsbildung sind vielleicht auch merkwürdige Störungen zurückzuführen, die sich ab und zu in der Struktur von Kristallen des *p*-Azoxybenzoesäureäthylesters erkennen lassen. Man beobachtet

öfter innerhalb eines sonst einheitlichen Kristalles rhombenförmige Stellen, welche im polarisierten Licht andere Farbenerscheinungen liefern, als der Hauptteil des Kristalles. Völlig aufgeklärt ist die Ursache dieser Erscheinung noch nicht.

Wenn man die Präparate von unten erwärmt, so treten allerhand Strömungen und Verschiebungen auf. Infolgedessen erhält man Störungen des normalen Bildes.

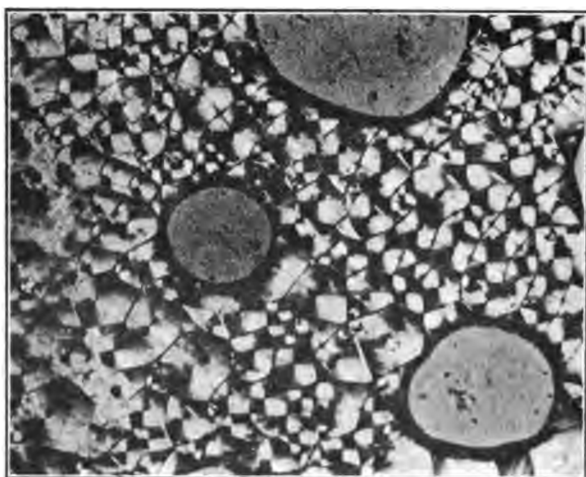


Fig. 40.

Präparat von *p*-Azoxybenzoesäureäthylester im polarisierten Lichte. (Nach einem Photogramm von Lehmann.)

An Stelle von isolierten Nädelchen, die senkrecht zur Beobachtungsebene stehen, bilden sich kreisrunde Flecken, deren Erscheinungen im polarisierten Lichte lebhaft an die Erscheinungen erinnern, welche im nächsten Abschnitt über »flüssige« Kristalle behandelt werden sollen. Im polarisierten Lichte zerfällt der Fleck in zwei weiße und zwei gelbe Quadranten, bei Verwendung gekreuzter Nicols ist ein dunkles Kreuz zu beobachten, wie bei Sphärokristallen.

Steht die optische Achse nicht senkrecht, so erhält man allerhand Verzerrungen. Bei größeren zusammenhängenden Massen kristallinisch flüssigen *p*-Azoxybenzoesäureäthylesters treten infolge

der Aneinanderlagerung solcher Sphärokriställchen bei der Betrachtung im polarisierten Licht mosaikartige Muster von großer Mannigfaltigkeit auf.

Fig. 40 zeigt ein solches Präparat von *p*-Azoxybenzoesäureäthylester.

Sehr interessant ist das Verhalten der fließenden Kristallnadeln des *p*-Azoxybenzoesäureäthylesters bei ihrer Berührung mit Luftblasen. An der Grenze von Luft und fließendem Kristall herrscht offenbar eine andere Oberflächenspannung als zwischen der isotropen Schmelze und Luft. Die Folge davon sind Deformationen der Nädelchen. Solche treten nun merkwürdigerweise nur dann ein, wenn die Spitze der Nadel auf die Luftblase stößt. Tritt Berührung mit der Breitseite ein, so bemerkt man keinerlei Veränderung.

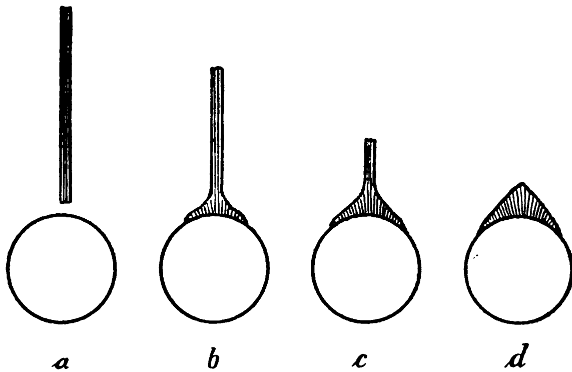
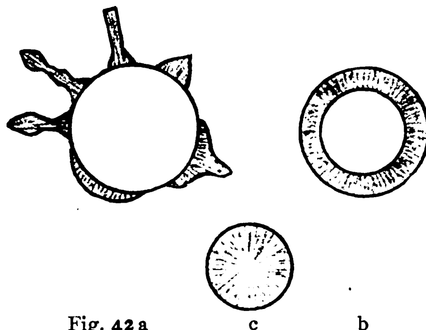


Fig. 41.

Trifft die Nadel normal auf die Oberfläche der Luftblase auf, so verbreitert sie sich an der Berührungsstelle, so daß schließlich eine der Luftblase mit breiter Basis aufgesetzte Pyramide mit gekrümmten Seitenflächen entsteht. In dieser Figur sind Streifung und Auslöschungsrichtung stets normal zur Oberfläche der Blase. Treffen nun viele Kristalle mit der Spitze auf die Luftblase, so bedeckt sie sich mit einer ganzen Reihe solcher Pyramiden, welche bei der Berührung zusammenfließen und einen Ringkristall bilden. Bei


Fig. 42 a c b

Dampfblasen, welche sich bei fallender Temperatur kontrahieren können, wird der Ring enger und enger, bis schließlich nach der völligen Kondensation ein Sphärolith entstanden ist.

Aus den Erscheinungen läßt sich das Resultat ableiten, daß die Oberflächenspannung an der Spitze größeren Wert besitzt als an den Prismenflächen.

Betrachtet man die Präparate von *p*-Azoxybenzoesäureäthylester ohne Deckglas, so können an der Grenze von Luft und Präparat die beschriebenen Vorgänge sich ebenfalls abspielen. Mit der Spitze auftreffende Nadeln deformieren sich zu linsenförmigen Gebilden, welche wie eine Haut die Flüssigkeit bedecken. Zwischen gekreuzten Nicols kann man sie, da die optische Achse auf dem Präparat senkrecht steht, nicht wahrnehmen. Diese Teilchen werden aber sofort sichtbar, wenn Bewegungen und Störungen in der flüssigen Masse eintreten, dann werden die Linsen aus der Lage, in welcher sie isotrop scheinen, abgelenkt, und ihre Doppelbrechung kommt zur Geltung.

Auf eine verschiedene Orientierung der kleinen Teilchen, welche die kristallinischen Flüssigkeiten zusammensetzen, sind wohl auch

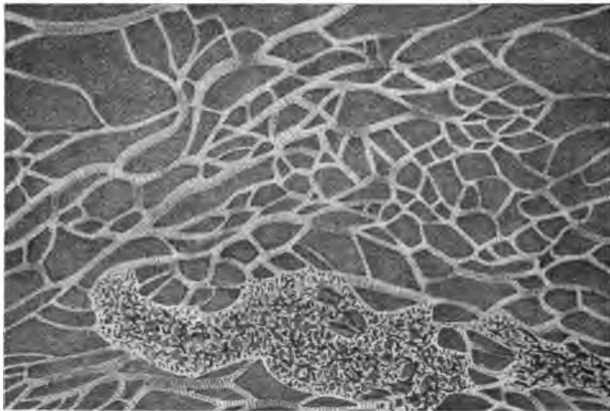


Fig. 43.

die eigentümlichen Phänomene zurückzuführen, welche Reinitzer beim Cholesterylbenzoat beobachtet und als »ölige Streifen« bezeichnet hat.

Die nebenstehende Abbildung (Fig. 43) zeigt die Erscheinung, welche man leicht erhalten kann, wenn man durch Druck mit der Präpariernadel auf das Deckglas die kristallinische Flüssigkeit zum Strömen bringt. Die hellen »öligen Strahlen« zeigen die Strömungsrichtung an, sie besitzen einheitliche Auslöschung, sie werden dunkel, wenn ihre Längs- oder Querrichtung den Nicolhauptschnitten parallel ist. Die hellen Streifen sind nicht für längere Zeit haltbar, sondern zerfallen allmählich in kleine Sphärokriställchen. Zwischen den hellen Strömungslinien, liegen homogene, durch Interferenz gefärbte [meist hellblaue] Felder. Die fließenden gleich gerichteten Kristalle wirken in diesen Teilen des Gesichtsfeldes wie übereinandergeschichtete Glimmerblättchen.

Die Differenzen in der Orientierung der fließenden Kristalle lassen sich beim Cholesterylbenzoat unter gewissen Umständen makroskopisch wahrnehmen. So beobachtete Schenck[1]) beim Ausfluß dieses Stoffes aus einer Kapillaren gelegentlich der Versuche über die innere Reibung folgende Erscheinung. In dem gebogenen Teile des Reibungsrohres, welches sich zwischen der Kapillaren und der weiten Kugel befindet, nimmt die Flüssigkeit eine bestimmte Struktur an, es lagern sich trübe und weniger trübe Schichten in regelmäßiger Weise übereinander, so daß das Ganze einen Anblick gewährt, der dem eines gegliederten Wurmes nicht unähnlich ist.

Nicht unerwähnt lassen dürfen wir die eigenartigen, oft prächtigen Farbenerscheinungen, welche bei vielen Derivaten des Cholesterins auftreten, und die man mit unbewaffnetem Auge wahrnehmen kann. Schmilzt man auf einem Objektträger unter einem Deckglas etwas Cholesterylbenzoat, oder Azetat, oder Propionat, und läßt langsam abkühlen, so sieht man im reflektierten Lichte mit dunkelm Hintergrunde in dem Präparat je nach den Umständen lebhaft smaragdgrüne, oder kupferfarbene, oder tiefviolette Färbungen auftreten.

Das Auftreten dieser Farben ist geknüpft an das Vorhandensein der fließenden Kristalle; besonders schön erhält man die Erscheinung, wenn man die Masse, indem man sie in schaukelnde Bewegung versetzt, möglichst fein verteilt. Es handelt sich hier offenbar um sehr komplizierte optische Phänomene; Lehmann neigt der Ansicht zu, daß dabei vor allen Beugungserscheinungen[2]) eine große Rolle spielen.

---

[1]) Ztschr. f. phys. Chem. 27. 170 (1898).

[2]) vgl. S. 149.

Die flüssigen Kristalle.

Ganz andere Erscheinungen zeigen sich bei denjenigen Stoffen, deren kristallinisch flüssige Phasen nur geringe Zähigkeit besitzen. Bei ihnen sind nadelförmige Gebilde, wie wir sie in dem vorigen Abschnitt kennen gelernt haben, nicht mehr existenzfähig, sie würden sogleich durch die Einwirkung der Oberflächenspannung zu kugligen Tröpfchen deformiert werden.

Als Demonstrationsobjekt für diese Gruppe von Stoffen eignen sich besonders das *p*-Azoxyphenetol und das *p*-Azoxyanisol. Namentlich das erste ist von Lehmann für seine Studien vielfach verwendet worden.

Schmilzt man diese Stoffe mit wenig Kolophonium oder Öl zur isotropen Schmelze zusammen, so scheiden sich beim Abkühlen kleine Tröpfchen der kristallinischen Flüssigkeit aus. Der Zwischenraum zwischen Objektträger und Deckglas darf nicht zu klein sein, um ihre Ausbildung nicht zu beeinträchtigen. Zu ihrer Beobachtung verwendet man am besten 300- bis 700fache Vergrößerung. Die Temperatur wird durch gleichzeitige Verwendung von Heizflämmchen und kühlendem Luftstrom möglichst konstant gehalten.

Die »Kristalltropfen« sind völlig klar im Gegensatz zu den größeren aus ihnen zusammengesetzten Aggregaten. Sie unterscheiden sich von gewöhnlichen Flüssigkeitströpfchen dadurch, daß sie bei der Betrachtung in gewöhnlichem Licht eine bestimmte innere Struktur zeigen. Diese scheinbare Struktur ist die Folge von Ungleichmäßigkeiten in der Lichtbrechung, welche Ähnlichkeit mit Schlieren besitzen; durch schiefe Beleuchtung sind sie besonders deutlich zum Ausdruck zu bringen.

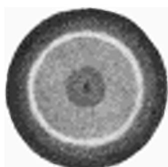


Fig. 44.



Fig. 45.

Doch ist das Aussehen der Tropfen nicht unter allen Umständen das gleiche. In dicken Präparaten sind die Erscheinungen häufig andere als in dünnen. Schematische Abbildungen der beiden Haupterscheinungsformen zeigen die nebenstehenden Figuren. Dickere Präparate enthalten Tröpfchen, in deren Mitte man einen dunkeln (unter Umständen auch hellen) Punkt

beobachten kann, der von einem grauen Hof umgeben ist. Lehmann bezeichnet diese Lage der Tropfen als erste Hauptlage.

In dünnen Präparaten zeigen die Tropfen das Aussehen von durchsichtigen Kugeln, in deren Mitte eine Linse von anderem Brechungskoeffizienten liegt (Fig. 45). Es ist dies die zweite Hauptlage.

Zwischen beiden gibt es Übergangsformen, welche aber merkwürdigerweise sehr viel seltener auftreten als die Hauptformen und meist sprungweise in diese übergehen.

Tropfen in der ersten Hauptlage.

Nebenstehende Abbildung ist das Photogramm eines Präparates, dessen Tröpfchen sich in erster Hauptlage befinden. Man erkennt

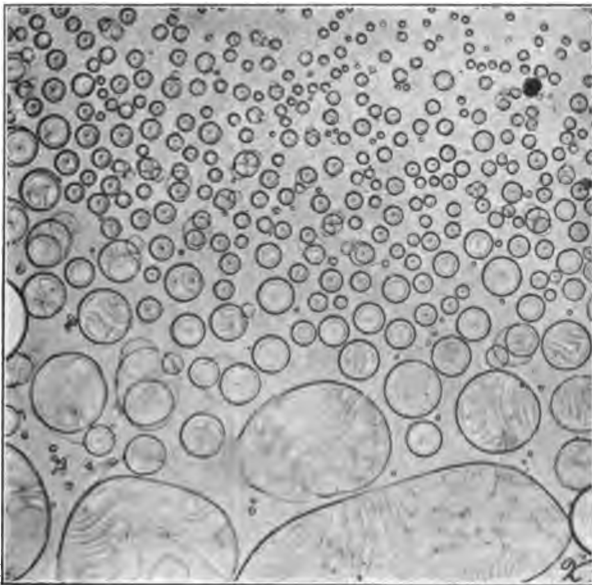


Fig. 46.

p-Azoxyphenetol bei punktförmiger Beleuchtung mit gewöhnlichem Licht. Tropfen in erster Hauptlage. (Nach einem Photogramm von Lehmann.)

deutlich die eigenartige Struktur und den zentralen Punkt der Tröpfchen. Den Punkt belegt Lehmann mit dem Namen Kern- oder Symmetriepunkt. In der Mitte der Kügelchen herrschen andere

Brechungsverhältnisse als in den mehr nach dem Rande zu gelegenen Partien. Lehmann stellt sich vor, daß durch den Kernpunkt eine Symmetrieachse hindurchgeht, und daß die Moleküle symmetrisch um diese Achse angeordnet sind, und zwar so, daß auf jeder konzentrischen Kugelschale die Anordnung die gleiche ist. Er nimmt an, daß ein Lichtstrahl, welcher in der Symmetrieachse die Kugel durchdringt, sich mit größerer Geschwindigkeit fortpflanzt, als ein solcher in der Nähe des Randes. In der Mitte soll also die Licht-

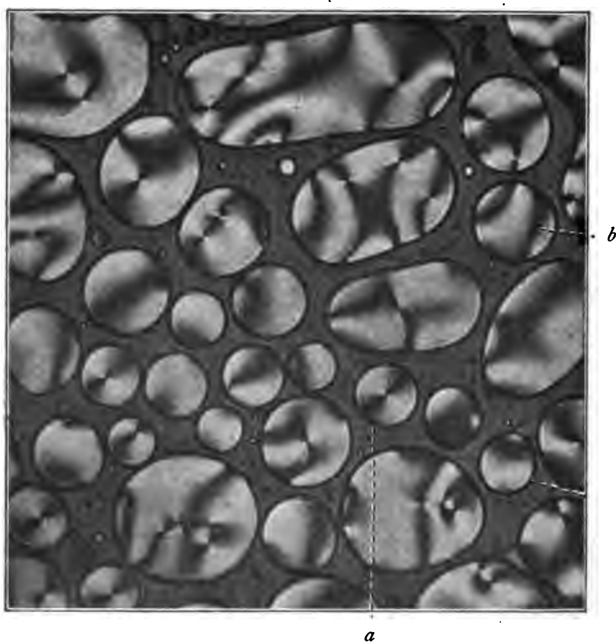


Fig. 47.
Präparat von *p*-Azoxyphenetol im polarisierten Licht. Dichroismus der Tropfen, *a*) in erster Hauptlage, *b*) in zweiter Hauptlage. (Nach Lehmann.)

brechung geringer sein, dadurch erhält der Beobachter den Eindruck, als handle es sich nicht um kugelförmige Tropfen, sondern als sei das Licht durch einen in der Mitte vertieften durchsichtigen Körper hindurchgegangen, welcher etwa die Form einer von ihrer äußeren Hülle befreiten Orange besitzt.

Diese Ungleichheit der Lichtbrechung in verschiedenen Richtungen ist nun die Ursache für das merkwürdige Verhalten der Tropfen im polarisierten Lichte.

Die Tröpfchen zeigen Dichroismus, sie erscheinen in Sektoren von verschiedener Färbung — gelb und weiß — eingeteilt. Das Photogramm (Fig. 47) zeigt das Verhalten isolierter Kügelchen im polarisierten Lichte. Die im Druck hellen Stellen entsprechen den weißen, die grauen den gelben Feldern.

Der Dichroismus der kugligen Tropfen besitzt eine Eigentümlichkeit, welcher man sonst bei Kristallpräparaten nicht zu begegnen pflegt. Es ist nicht gleichgültig, ob sich der Polarisator unter- oder oberhalb des Präparates befindet. Liegt er darunter, und zwar so, daß die Schwingungsebene des Lichtes von links nach rechts verläuft, so sind die Sektoren links oben und rechts unten gelb gefärbt. Befindet sich der Nicol in der gleichen Lage über dem Präparat, so sind die beiden andern Sektoren gelb gefärbt, die beiden ersten bleiben weiß.

Diese Differenz führt Lehmann darauf zurück, daß beim Durchgang des Lichtes durch die Tropfen eine Drehung der Polarisationsebene erfolgt. Diese Drehung ist aber nur dann zu beobachten, wenn die flüssigen Kristalle Tropfenform angenommen haben. Sie fehlt, wenn die kristallinische Flüssigkeit an Glasflächen adhäriert. Man kann eine solche Adhäsion erreichen, wenn man einen festen Kristall von *p*-Azoxyphenetol schmilzt. Dabei bleibt die Orientierung der Moleküle des flüssigen Kristalles dieselbe wie die des festen, man erhält eine Pseudomorphose der flüssigen nach den festen Kristallen. Lehmann nimmt nun an, daß die Moleküle in dieser Pseudomorphose genau so wie bei festen Kristallen zueinander parallel angeordnet sind und so eine Drehung der Polarisationsebene nicht erfolgen kann. Sie zeigt sich erst bei freier Tropfenbildung, wenn sich die ursprünglich parallelen Molekülreihen unter dem Einfluß der Oberflächenspannung krümmen.



Fig. 48.

Zwischen gekreuzten Nicols (Fig. 48) zeigen sehr dünne Präparate ein schwarzes Kreuz, dessen Arme den Nicoldiagonalen parallel laufen. Bei dickeren Präparaten macht sich wieder die mehr oder minder starke Drehung der Polarisationsebene geltend. — Es treten rote oder grüne Kreuze auf oder solche, welche in der Mitte rot, an den Enden grün, oder in der Mitte grün und an den Enden rot sind. Ein eingeschobenes

Glimmerblättchen bewirkt, daß die nach rechts und links verlaufenden Arme des Kreuzes andere Färbung annehmen als die dazu senkrechten. Durch geeignete Drehung der Nicols gelingt es, an Stelle der farbigen Kreuze ein schwarzes zu erhalten. Meist muß man den unteren Nicol um 55° entgegengesetzt dem Uhrzeiger drehen, um das Maximum der Dunkelheit des Kreuzes zu erreichen. Es kommen aber auch andere Drehungsgrade vor. Es dürfte nicht ganz einfach sein, eine vollständig erschöpfende Theorie dieser komplizierten Erscheinungen zu geben.

Tropfen in der zweiten Hauptlage.

Es ist das Aussehen eines Kristalltröpfchens in zweiter Hauptlage bei gewöhnlicher Beleuchtung bereits oben beschrieben und durch eine Abbildung erläutert worden. Charakteristisch ist für diese Lage das Auftreten der linsenförmigen Schliere. Das Verhalten im polarisierten Lichte wird sowohl durch die Stellung des Kristalltropfens als durch die Stellung des Polarisators bedingt. Verläuft die Symmetrieachse des Tropfens von links oben nach rechts unten und die kurze Diagonale des u n t e r dem Präparat befindlichen polarisierenden Nicols von rechts nach links, so erscheinen die Tropfen gelb, die Umrisse scharf und dunkel schattiert. In der dazu senkrechten Lage sind die Tropfen weiß, die Konturen schwach.

Beim Drehen zwischen gekreuzten Nicols werden die Tropfen abwechselnd hell und dunkel, und zwar löscht die Mitte derselben ziemlich einheitlich aus.

Preßt man Tropfen in der zweiten Hauptlage zwischen Deckglas und Objektträger, so erleiden sie Deformationen, welche eine starke Modifikation der beschriebenen optischen Erscheinungen bedingen. Sie hängen vom Grade der Deformation ab und äußern sich darin, daß die dichroitischen Erscheinungen des gepreßten Tropfens und sein Aussehen zwischen gekreuzten Nicols wesentlich andere sind als die der kugelförmigen


Fig. 49.

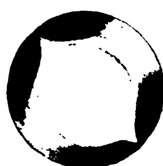
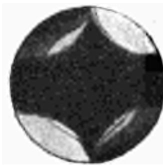
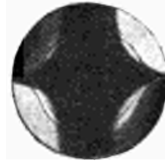

Fig. 50.


Fig. 51.

Tropfen. Im polarisierten Licht ist die Gelb- oder Weißfärbung des Tropfens nicht einheitlich, sondern man beobachtet ein weißes Feld mit diametral gestellten, vom Rande ausgehenden gelben Flecken oder ein gelbes Feld mit weißen Randflecken. Vgl. die schematischen Figuren 49—51.


Fig. 52.


Fig. 53.

Bei gekreuzten Nicols beobachtet man Erscheinungen, wie sie die Tröpfchen im Photogramm Fig. 82 S. 147 zeigen. Schematische Darstellungen geben Fig. 52 u. 53.

Rotation und Drillung der Kristalltropfen.

Wenn man die Präparate von unten erwärmt, so fangen die Kristalltropfen an zu rotieren, namentlich dann, wenn sie sich in


Fig. 54.


Fig. 55.

Rotierende Tropfen von *p*-Azoxyphenetol in erster Hauptlage.
(Nach einem Photogramm von Lehmann.)

der zweiten Hauptlage befinden. Die Rotation zeigt immer den gleichen Sinn entgegen der Richtung des Uhrzeigers.

Durch die Rotation werden die Tropfen verdrillt, und die optischen Folgen der Verdrillung lassen sich besonders gut bei der Beobachtung zwischen gekreuzten Nicols wahrnehmen.

Tropfen in der ersten Hauptlage zeigen ein spiraliges Kreuz (vgl. Fig. 54 u. 55).


Fig. 56.


Fig. 57.


Fig. 58.


Fig. 59.

Bei Tropfen der zweiten Hauptlage wird die linsenförmige Schliere zu einem *S*-förmigen Gebilde verzerrt. Die Deformation ist um so beträchtlicher, je geschwinder die Rotation erfolgt. Schematische Zeichnungen verschieden stark verdrillter Tropfen zeigen Fig. 56 bis 59.

System der flüssigen Kristalle.

Aus den optischen Erscheinungen und aus der merkwürdigen Tatsache, daß die Rotation der Tropfen stets in demselben Sinn erfolgt, glaubt Lehmann das Kristallsystem, dem die Tropfen des kristallinisch flüssigen *p*-Azoxyphenetols angehören, ableiten zu können.

Zunächst geht aus dem Umstande, daß keine einzige Lage der Tropfen aufzufinden ist, in der sie isotrop erscheinen, hervor, daß die optisch einachsigen Kristallsysteme außer Betracht bleiben müssen. Des weiteren hält Lehmann auch das rhombische System für ausgeschlossen wegen der »schiefen Lage der Hauptschwingungsrichtungen gegen die Molekülkanten bei der obersten und untersten Molekülschicht«. Weil in allen Fällen ein mehr oder minder dunkles Kreuz parallel den Nicoldiagonalen zu erkennen ist, ordnet er die Kristalltropfen dem monosymmetrischen und nicht dem asymmetrischen System zu. Aus der einheitlichen Rotationsrichtung schließt er weiter auf Hemimorphie und nimmt an, daß die Kristalltropfen der sphenoidischen Klasse des monosymmetrischen Systems angehören müssen. Die Achsenschiefe beträgt nach seinen Messungen ungefähr 60°, die Schiefe des Indicatrix ungefähr 45°.

Verhalten der Kristalltropfen im Magnetfelde.

Genau so wie viele freischwebende feste Kristalle oder Kugeln, die aus Kristallen herausgeschnitten sind, sich im Magnetfelde drehen und in bestimmter Weise einstellen, nehmen auch die flüssigen Kristalltropfen des *p*-Azoxyphenetols eine bestimmte Einstellung an. In einem horizontalen Magnetfeld haben die Tropfen das Bestreben, die zweite Hauptlage anzunehmen; stehen dagegen die Kraftlinien senkrecht zum Objektträger, so nehmen die Tropfen sämtlich die erste Hauptlage ein.

Aus der Beobachtung läßt sich ableiten, daß die Symmetrieachse sich den magnetischen Kraftlinien parallel zu stellen sucht.



Fig. 60.



Fig. 61.



Fig. 62.



Fig. 63.



Fig. 64.



Fig. 65.

Nicht immer sind die Tropfen imstande, sich als Ganzes zu drehen. In solchen Fällen macht sich eine Einwirkung des Magneten auf die Moleküle bemerkbar; diese haben das Bestreben, sich den Kraftlinien parallel zu stellen. Der richtenden Kraft des Magnetismus wirkt aber die molekulare Richtkraft entgegen, welche die alte Lage der Moleküle innerhalb des Kristalltropfens zu fixieren strebt. Schließlich nehmen die Moleküle eine Stellung ein, welche die Resultante aus den beiden Kraftwirkungen ist.

Diese Verschiebung hat natürlich ihre optischen Konsequenzen, die Tropfen zeigen im polarisierten Licht und zwischen gekreuzten Nicols Abweichungen von ihrer normalen Beschaffenheit.

Das Verhalten von Tropfen erster Hauptlage im Magnetfelde zwischen gekreuzten Nicols zeigen Fig. 60 bis 62.

Das Verhalten von gepreßten Tropfen zweiter Hauptlage Fig. 63 und 64, von einem zusammengesetzten zeigt Fig. 65.

Die Einwirkung beschränkt sich natürlich nicht auf einzelne Kristalltropfen, sie macht sich auch bei größeren zusammenhängenden

Massen bemerkbar. Die Moleküle der kristallinischen Flüssigkeit werden in ähnlicher Weise von dem Magneten beeinflußt wie die Moleküle eines weichen Eisenstückes.

Aggregate von Kristalltropfen.

Zum Verständnis der optischen Erscheinungen, wie sie bei komplizierteren zusammenhängenden Massen auftreten, ist es notwendig, zunächst einfachere Aggregate kennen zu lernen.

Wenn zwei Tropfen zusammenstoßen, so verhalten sie sich zunächst wie zwei gewöhnliche Öltropfen. Das Zusammenfließen der Öltropfen kann man am besten studieren, indem man sie verschieden färbt. Es zeigt sich nun, daß der große Tropfen, welcher durch Vereinigung der beiden kleineren entsteht, aus zwei verschieden gefärbten Hälften besteht, die durch eine ebene Grenzfläche voneinander getrennt sind.

Ähnlich verhalten sich die Kristalltropfen. Sie fließen zu größeren Tropfen zusammen, jedes ursprüngliche Tröpfchen behält aber für einige Zeit seine Struktur bei. Natürlich geht die Vereinigung nicht ohne eine partielle Deformation vor sich, als deren Folgen eigentümliche Bilder bei der Betrachtung zwischen gekreuzten Nicols auftreten.

Die Art und Weise, in der mehrere Tropfen zu Aggregaten zusammentreten, ist eine sehr mannigfaltige; wir müssen uns darauf beschränken, nur die wichtigsten der Kopulationsformen hier wiederzugeben. Am häufigsten begegnet man den Formen, welche durch die Figuren 66 bis 68 wiedergegeben werden. Lehmann stellt sich vor, daß die Moleküle hier nach einem Lemniskatensystem angeordnet sind, welches um die beiden Kernpunkte geschlungen ist. Man erkennt außer den Kernpunkten der beiden Tropfen einen neuen Punkt mit viereckigem Hof, welcher das Zentrum der Lemniskate darstellt und Konvergenzpunkt genannt wird.


Fig. 66.


Fig. 67.


Fig. 68.

Für größere aus derartig aneinandergelagerten Tropfen gebildete Komplexe ergibt sich die Regel, daß die Zahl der Konvergenzpunkte stets um eine Einheit kleiner ist als die der Kernpunkte.

Eine andere häufig vorkommende Kombination zweier Tropfen in erster Hauptlage zeigen die Figuren 69 bis 71. Hier haben die Moleküle an der Grenzfläche zueinander parallele Anordnung.


Fig. 69


Fig. 70.


Fig. 71.

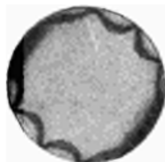

Fig. 72.


Fig. 73.


Fig. 74.


Fig. 75.


Fig. 76.


Fig. 77.

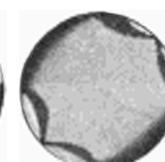

Fig. 78.


Fig. 79.


Fig. 80.

Kombinierte Tropfen in der zweiten Hauptlage zeigen die Figuren 72 bis 80. Aggregate aus zwei Tropfen stellen dar Fig. 72 bis 78, aus vier Fig. 79 und 80.

Des weiteren sind Zusammenlagerungen möglich von Tropfen erster Hauptlage mit solchen zweiter Hauptlage usw., wie wir sehen, eine sehr große Zahl von Mannigfaltigkeiten und Kombinationen.

Photogramme von solchen zusammengesetzten Tropfen und von größeren Komplexen finden sich in Fig. 81 und 82.

Die komplexen Tropfen sind labile Gebilde. Sie gehen nach und nach in solche von einheitlicher Struktur über, und zwar in der

Weise, daß der größte Teiltropfen sich auf Kosten der kleineren vergrößert und diese schließlich gänzlich zum Verschwinden bringt. Dabei verschwinden die Kernpunkte und die Konvergenzpunkte immer paarweise, so daß schließlich nur ein einziger Kernpunkt für den großen Tropfen übrigbleibt.

Bei größeren zusammengesetzten Massen treten weitere Komplikationen dadurch ein, daß die Kernpunkte und die Konvergenzpunkte durch thermische Strömungen und durch kleine Hindernisse wie Luftblasen, die sich ihnen in den Weg stellen, Verzerrungen und Dehnungen erfahren. Sie recken sich zu Strichen aus. Es



Fig. 81.

Einfache und zusammengesetzte Kristalltropfen von *p*-Azoxyphenetol in dünner Schicht zwischen gekreuzten Nicols. (Nach einem Photogramm von Lehmann.)

entstehen so Schlieren, die unter Umständen sehr lang sein können und häufig ganz eigenartige Windungen aufweisen. Sie können sich oft über das ganze Gesichtsfeld ausdehnen. Bei der Betrachtung im polarisierten Licht oder zwischen gekreuzten Nicols sieht man dann Erscheinungen wie in Fig. 82.

Mischungen von fließenden und flüssigen Kristallen.

Während die Auflösung von isotropen Stoffen in den kristallinischen Flüssigkeiten abgesehen von einer Herabsetzung der Intensität der Doppelbrechung und einer Änderung in der Rotationsrichtung

der Tropfen wesentliche Änderungen in dem mikroskopischen Bilde nicht hervorbringt, zeigen sich bei Mischungen fließender und flüssiger Kristalle ganz eigenartige und charakteristische Erscheinungen.

Wir haben oben (S. 91) gesehen, daß Cholesterylbenzoat und *p*-Azoxyanisol homogene kristallinisch flüssige Mischungen, flüssige

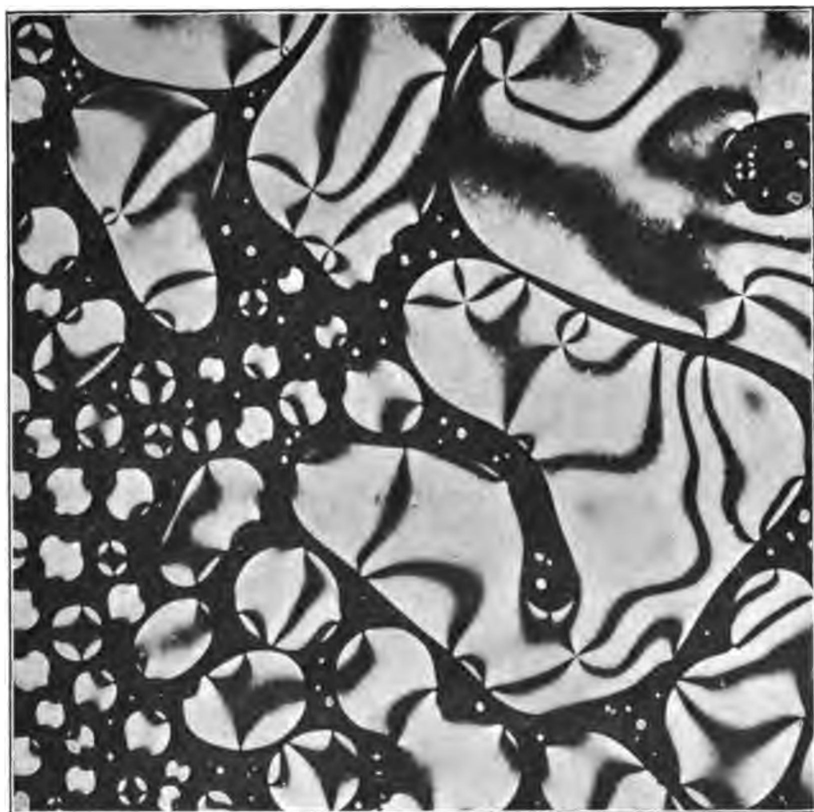


Fig. 82.

Zusammenhängende kristallinisch flüssige Massen von *p*-Azoxyphenetol zwischen gekreuzten Nicols. Die Tropfen meist in zweiter Hauptlage, gepreßt. (Nach einem Photogramm von Lehmann.)

isomorphe Mischkristalle zu bilden imstande sind. Die Mischbarkeit von fließend und flüssig kristallinischen Stoffen ist nun aber keineswegs immer eine vollständige. Bei einigermaßen hohen Konzentrationen von Cholesterylbenzoat ist die kristallinisch flüssige Mischung

p-Azoxyphenetol-Cholesterylbenzoat ein zweiphasiges Gebilde (vgl. S. 92).

Tropfen dieser Mischung bestehen aus übereinandergelagerten Schichten der beiden Phasen. Diese Schichten zeigen eine ganz regelmäßige Orientierung. Bei der Betrachtung unter dem Mikroskop

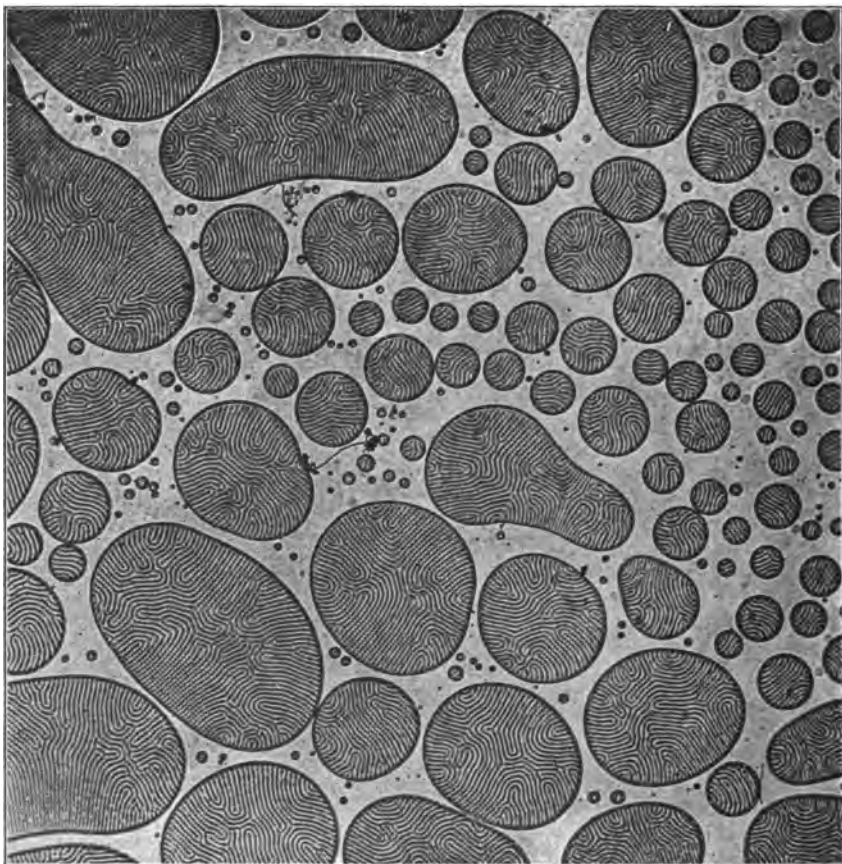


Fig. 83.

Flüssige Schichtkristalle, Schraffierung zeigend, in gewöhnlichem Licht betrachtet. (Nach einem Photogramm von Lehmann.)

erkennt man eine Schraffierung der Tropfen und der größeren Komplexe. Diese Zeichnung wird durch die Schichtenbildung hervorgerufen und ist um so feiner, je größer die relative Menge von Cholesterylbenzoat ist.

Die Schraffierung kann so fein werden, daß man die allerstärksten mikroskopischen Vergrößerungen anwenden muß, um sie zu erkennen. Oft läßt sie sich nur durch die prächtigen Farben nachweisen, welche an den feinen Schichtengittern nach Art der Beugungsfarben entstehen.

Die Zeichnung kann über große Flächen hin ganz gleichmäßig und ungestört sich hinziehen, es kommt aber auch vor, daß in einem Punkte verschiedene Schraffierungszüge unter einem Winkel zusammentreffen. Diese Erscheinungen lassen sich mit Zwillings- und Drillingsbildungen vergleichen.

Durch wachsenden Zusatz von Cholesterylbenzoat zu der Mischung *p*-Azoxyphenetol-Cholesterylbenzoat wird die Konsistenz der kristallinischen Flüssigkeit wesentlich vergrößert, und es macht sich bei isolierten kleinen Mengen, welche aus dem isotropen Schmelzfluß herauskommen, das Bestreben des Cholesterylbenzoates zur Bildung gestreckter fließender Kristalle geltend. Die Teilchen nehmen nicht mehr wie bei den verdünnteren Mischungen einfach Kugelgestalt an, sondern sie haben gestreckte Formen; es bilden sich eiförmige und zylindrische Kristalltropfen mit feiner Schraffierung. Die einzelnen Lamellen sind einander parallel und senkrecht zur Längsrichtung des Tropfens. Kernpunkte sind bei ihnen nicht mehr so gut zu erkennen, wie bei geringeren Konzentrationen von Cholesterylbenzoat.

Im polarisierten Lichte zeigen sie Gelbfärbung, wenn die Schwingungsrichtung des Lichtes senkrecht zur Längsrichtung steht, Farblosigkeit, wenn sie dazu parallel ist.

Beim Zusammentreffen der eiförmigen Tropfen verschmelzen sie entweder zu größeren Individuen, oder es kommt zur Bildung von Zwillingen und Drillingen; auch Fünflinge sind öfter beobachtet worden.

Aus ihnen bilden sich, indem die vier äußeren Individuen auf Kosten des mittleren wachsen, eigenartige Vierlinge. In der Mitte überkreuzen sich die Schraffierungen. Es entstehen infolge dieser Überkreuzung genau so wie bei gekreuzten Beugungsgittern bereits in gewöhnlichem Lichte schöne Beugungsfarben. Nach der Beschreibung von Lehmann bildet die mittlere Partie einen blauen viereckigen Stern, welcher mit einem roten, nach außen hin in Gelb verlaufenden Saum umgeben ist, während die Randpartien fast weiß erscheinen.

Solche Vierlinge treten zu größeren bunten Komplexen zusammen von teppich- oder mosaikartigem Aussehen, die einen farbenprächtigen Eindruck machen.

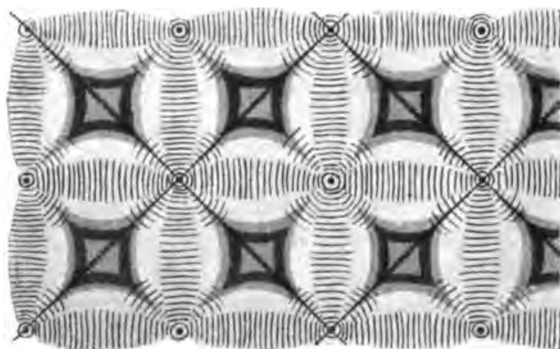


Fig. 84.

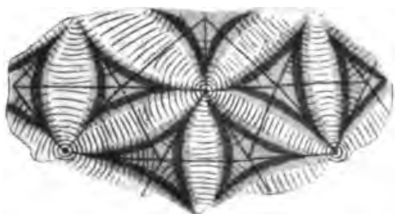


Fig. 85.



Fig. 86

Eine schematische Darstellung der Erscheinungen, leider ohne die Farben, zeigen Fig. 84 und 85. Geraten diese Massen in Strömung, so entstehen farbige, mit seitlichen Zacken besetzte Bänder (Fig. 86).

Eine eigentümliche Erscheinung ist neuerdings von Lehmann[1]) an den flüssigen Kristallen der Mischung Anisaldazin-*p*-Methoxyzimtsäure aufgefunden worden. Wenn man *p*-Methoxyzimtsäure mit kleinen Mengen von Anisaldazin und etwas Kolophonium zusammenschmilzt, so vermindert sich die ursprünglich starke Doppelbrechung der Methoxyzimtsäure derart, daß selbst dicke Kristalltropfen in schönen

[1]) Ann. d. Phys. [4] 16. 160 (1905). Diese Arbeit erschien während des Druckes und konnte aus diesem Grunde im Literaturverzeichnis nicht mehr aufgeführt werden.

Interferenzfarben erscheinen. Man kann das Mischungsverhältnis so bemessen, daß die Tropfen zwischen gekreuzten Nicols vollkommen schwarze Kreuze zeigen.

Unter diesen Umständen kann man oft eine plötzliche Umwandlung der Tropfen beobachten. Sie verändern ohne jeden erkennbaren äußeren Anlaß ihre Interferenzfarben. Man erhält den Eindruck, als vollziehe sich eine Umwandlung in eine andere polymorphe kristallinisch flüssige Modifikation. Die Zähigkeit der Tröpfchen scheint ebenfalls eine größere zu werden.

Der ersten Umwandlung folgt meist eine zweite, bei welcher das ganze Gesichtsfeld zwischen gekreuzten Nicols schwarz wird. Es zeigt sich aber, daß bei einer Verschiebung des Deckglases wieder Doppelbrechung auftritt, so daß man es mit optisch einachsigen flüssigen Kristallen zu tun hat, welche sich in ähnlicher Weise wie die des ölsauern Ammoniaks, so orientieren, daß die Kristallachse senkrecht zu der Oberfläche des Deckglases steht.

Die eigenartigen Umwandlungen scheinen aber nicht durch Polymorphie der Kristalltropfen, sondern durch eine Entmischung derselben bedingt zu sein. Wahrscheinlich sind die kristallinischen Flüssigkeiten von Anisaldazin und *p*-Methoxyzimtsäure nicht in allen Verhältnissen miteinander mischbar und es geht durch Temperaturerniedrigung das bei höherer Temperatur homogene einphasige System in ein zweiphasiges über, der homogene Kristalltropfen wird zum Schichtkristall. Es ist klar, daß dessen optische Erscheinungen andere sein müssen als die des homogenen Tropfens.

Es konnten in diesem Kapitel nur die wichtigsten Ergebnisse der Lehmannschen Untersuchungen berücksichtigt werden. Bezüglich der Einzelheiten müssen wir den Leser auf die ausführliche Monographie Lehmanns, aus der wir hier einen Auszug gaben, verweisen.

Schluß.

Wir haben in dieser kleinen Monographie eine Darstellung der Eigenschaften der eigentümlichen trüben und doppeltbrechenden Flüssigkeiten gegeben. Es kann danach keinem Zweifel unterliegen, daß die Stoffe, an denen die beschriebenen Erscheinungen auftreten,

durchaus homogen und chemisch einheitlich sind, daß die Doppelbrechung und die Trübung nicht auf das Vorhandensein von Emulsionen oder Suspensionen zurückgeführt werden können.

Die Existenz von Flüssigkeiten, denen Eigenschaften zukommen, welche man sonst nur bei kristallisierten Stoffen findet, ist eine nicht wegzuleugnende Tatsache, und es gibt wohl auch nur wenige, welche an deren Vorhandensein noch zweifeln.

Dagegen trifft man in der Literatur die verschiedenartigsten Vorschläge für die Benennung der trüben Flüssigkeiten. Von Lehmann und von Schenck sind die Bezeichnungen »flüssige« und »fließende Kristalle« sowie »kristallinische Flüssigkeiten« benutzt worden, andere, z. B. Viola[1]) und Riecke[2]), geben dem Namen »anisotrope Flüssigkeiten« den Vorzug.

Während letztere Bezeichnung nur den Tatsachen Rechnung trägt, liegen den andern Namen bestimmte Vorstellungen über die Struktur und das Wesen der eigenartigen Flüssigkeiten zugrunde. Zunächst sei daran erinnert, daß zwischen den flüssigen und den festen Kristallen alle möglichen Übergänge bestehen, daß bei den zäheren, den fließenden Kristallen, sich deutlich die Tendenz zur Ausbildung bestimmter Kristallformen erkennen läßt, daß eine ebenflächige Begrenzung aber nicht zur Ausbildung kommen kann, weil die Ecken und Kanten unter der Einwirkung der Oberflächenspannung Abrundungen erfahren. Jeder Kristallograph würde die weichen Kristalle des ölsauern Ammoniaks ohne Zögern als wirkliche Kristalle anerkennen. Zwischen diesen zähflüssigen und den tropfenförmigen doppeltbrechenden Gebilden, wie wir sie beim *p*-Azoxyphenetol finden, existiert nun eine lückenlose Reihe von Verbindungsgliedern. Wir können daher diese Tropfen nicht als wesensverschieden von den fließenden und von den weichen festen Kristallen betrachten. Sie zeigen nur insofern Abweichungen, als sie wegen ihrer geringen Zähigkeit den Einwirkungen der Oberflächenspannung schneller und in höherem Grade folgen können als die zähen und starren. Das darf aber kein Grund sein, ihnen den Namen Kristalle vorzuenthalten, nur muß man ihre innere Struktur, die so merkwürdige optische Erscheinungen im Gefolge hat, als eine Resultante der molekularen

[1]) C. M. Viola, Grundzüge der Kristallographie. Leipzig, W. Engelmann. 1904. S. 4.
[2]) s. Riecke. Physikal. Ztschr. 6. Jahrgang. S. 25 (1905).

Richtkraft, welche in allen Kristallen wirkt und ihnen ihre Gestalt gibt, und der Oberflächenspannung betrachten; man kann die Tropfen als Kristalle ansehen, welche durch die Einwirkung der Oberflächenspannung deformiert sind. Lehmann hat eine Reihe von Modellen konstruiert, welche ein Bild von dem molekularen Aufbau der Kristalltropfen geben sollen. Wie groß der Einfluß äußerer Kräfte im übrigen auf die Struktur und die damit zusammenhängenden optischen Erscheinungen ist, zeigt das Verhalten der Kristalltropfen bei der Rotation und im magnetischen Felde.

Eine andere Möglichkeit, die eigenartige Struktur der anisotropen Tropfen zu erklären, gibt Riecke[1]) an. Man muß, wenn man sich das Wachstum der Kristalle begreiflich machen will, annehmen, daß die Kristallmoleküle aufeinander und auf die in einer übersättigten Lösung befindlichen Moleküle richtende Kräfte ausüben. Diese Richtkräfte könnten elektrischer Natur sein.

Er hat nun den Versuch[2]) gemacht, die Kristallformen als stabile Gleichgewichtslagen unter der Voraussetzung abzuleiten, daß die Moleküle der Kristalle von elektrischen aufeinander wirkenden Polsystemen umgeben sind, welche dieselben Symmetrieeigenschaften besitzen, wie der ganze Kristall. Der Versuch ist gescheitert, es haben sich aus einfachen Polpaaren keine Systeme ableiten lassen, welche in die kristallographischen Gruppen hineinpassen. Dagegen sollen solche Molekularsysteme ähnliche Eigenschaften besitzen wie die von Lehmann beobachteten Kristalltropfen.

Riecke neigt daher der Ansicht zu, daß die flüssigen Kristalle Gleichgewichtsformen von Molekülen sind, welche durch einfache elektrische Polpaare verbunden sind. Er gibt an, daß solche Systeme ähnliche optische Erscheinungen zeigen würden wie Sphärokristalle.

Wie man sich den inneren Bau der eigentümlichen Flüssigkeiten vorzustellen hat, möge vorläufig dahingestellt bleiben. Jedenfalls ist es das große Verdienst Lehmanns, dargetan zu haben, daß die Kristalleigenschaften nicht an den festen Zustand gebunden zu sein brauchen. Es ist klar, daß diese Erkenntnis für die Kristallphysik von der allergrößten Bedeutung ist und unsere Anschauungen über die Kristalle in wesentlichen Punkten verändern wird.

[1]) a. a. O. [2]) Ann. d. Phys. 3, 545 (1900).

Nachträge.

Für das Literaturverzeichnis auf Seite 5 sind noch folgende, während des Druckes erschienene Arbeiten nachzutragen:

Lehmann, O. Flüssige Misch- und Schichtkristalle. Ann. d. Phys. [4] 16. 160 (1905).

Smith, Monmouth, und Mc Clelland, W. H. Die molekulare Schmelzpunkterniedrigung von *p*-Azoxyanisol. Journ. Americ. Chem. Soc. 26. 1446 (1904).

Zu den Darstellungsvorschriften (S. 9 ff.) mögen noch die für das Anisaldazin und die Kondensationsprodukte von Benzaldehyd bzw. *p*-Toluylaldehyd mit Benzidin nachgetragen werden, da diese Materialien leicht zugänglich sind und für viele Zwecke gut zu brauchen sein werden:

Anisaldazin.

25 g Hydrazinsulfat werden in einem halben Liter Wasser unter Zusatz von Natriumkarbonat gelöst und 53 g Anisaldehyd in kleinen Portionen unter kräftigem Schütteln eingetragen. Man läßt die Masse ein paar Stunden stehen und saugt die festen Kristalle des Azins auf dem Saugfilter ab. Die Ausbeute ist sehr gut. Durch Umkristallisieren aus Benzol läßt sich die Verbindung bequem reinigen. Ihre Färbung ist hellgelb, etwas schwächer als die des *p*-Azoxyanisols. Die Substanz schmilzt bei 160° zu der trüben Flüssigkeit, welche sich bei 180° klärt.

Kondensationsprodukte von Benzaldehyd bzw. *p*-Toluylaldehyd mit Benzidin.

Man erhält diese zuerst von Gattermann dargestellten Stoffe, indem man eine alkoholische Lösung von 46 g Benzidin und 54 g Benzaldehyd oder 60,5 g *p*-Toluylaldehyd am Rückflußkühler längere Zeit zum Sieden erhitzt. Die Kondensationsprodukte, welche in Alkohol sehr schwer löslich sind, fallen aus und können durch Auskochen mit Alkohol gereinigt werden.

Mischungen des Benzaldehydproduktes mit *p*-Äthoxybenzaldazin, welches genau so wie das Anisaldazin erhalten werden kann, sind nach einer brieflichen Mitteilung des Herrn Lehmann das beste Material zur Demonstration der Schichtkristalle (vgl. S. 148).

Namenverzeichnis.

S.

T.

V.

W.

Z.

Sachverzeichnis.